

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Інженерно-хімічний факультет
Кафедра екології та технології рослинних полімерів**

«На правах рукопису»
УДК 504.4.628.33

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри
_____ М.Д. Гомеля
«__» _____ 20__ р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності 101 Екологія
на тему: «Оцінка ефективності іонного обміну при вилученні важких
металів із розведених розчинів»**

Виконав (-ла):
студент (-ка) VI курсу, групи ЛЕ-61м
Марущак Юлія Андріївна _____

Керівник:
д.т.н., проф., зав. кафедри Е та ТРП
Гомеля М.Д. _____

Консультант:

Рецензент:

Рецензент:

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.
Студент (-ка) _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інженерно – хімічний факультет

Кафедра екології та технології рослинних полімерів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою

Спеціальність (спеціалізація) – 101 «Екологія»

Спеціалізація – Екологічна безпека

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ М.Д. Гомеля

«___» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Марущак Юлії Андріївни

1. **Тема дисертації** «Оцінка ефективності іонного обміну при вилученні важких металів із розведених розчинів», науковий керівник дисертації Гомеля Микола Дмитрович, проф., д.т.н, зав. кафедри, затверджені наказом по університету від «21» березня 2018 р. № 979-с
2. **Термін подання студентом дисертації** – 14.05.2018
3. **Об'єкт дослідження:** Процеси очищення природних вод від іонів міді та свинцю.
4. **Предмет дослідження:** вилучення іонів міді та свинцю з модельних розчинів різних концентрацій на слабо- та сильнокислотному катіоніті.
5. **Перелік завдань, які потрібно розробити:** визначити ефективність застосування слабокислотного катіоніту DOWEX-MAC-3 та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 для концентрування та вилучення катіонів важких металів на прикладі іонів міді та свинцю; визначити

сорбційну здатності іонітів по іонах важких металів; встановити ступені десорбції катіонів з іонітів.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу:

1. Мета магістерської дисертації, предмет та об'єкт дослідження;
2. Залежність жорсткості, кислотності, лужності, концентрації іонів міді від пропущеного об'єму розчину міді у водопровідній воді через катіоніт DOWEX-MAC-3 в кислій та Na^+ -формі ($V_i=10 \text{ см}^3$);
3. Залежність ступеню вилучення іонів міді та іонів жорсткості від пропущеного об'єму розчинів міді у водопровідній воді ($J=4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH}=7,81$) ($C_{\text{Cu}}=30; 2; 1 \text{ мг/дм}^3$) через катіоніт DOWEX-MAC-3 в кислій та Na^+ формі ($V_i=10 \text{ см}^3$);
4. Вихідні криві сорбції іонів жорсткості та іонів міді на катіоніті DOWEX-MAC-3 в кислій та Na^+ формі ($V_i=20 \text{ см}^3$) із водопровідної води при концентрації міді 1 та 2 мг /дм³;
5. Залежність вихідної концентрації іонів міді, ступеню їх десорбції від пропущеного об'єму розчинів соляної кислоти концентрацією 1,9 г-екв/дм³ та 3,6 г-екв/дм³ через катіоніт DOWEX-MAC-3 в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} формі ($V_i=20 \text{ см}^3$) з кількістю сорбованих іонів міді, мг: 29,4, 19,0, 43,8, та 10,5;
6. Залежність вихідної концентрації іонів міді, іонів жорсткості, ступеню десорбції міді та іонів жорсткості від пропущеного об'єму 10 % розчину NaCl через катіоніт DOWEX-MAC-3 ($V_i=10 \text{ см}^3$) в Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} формі ($\text{ОДЄ}_{\text{Cu}^{2+}} = 2459 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_{\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}} = 332 \text{ мг-екв/дм}^3$);
7. Залежність залишкової концентрації іонів міді, жорсткості, кислотності від пропущеного об'єму розчину сульфату міді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 30 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ мг/дм}^3$) в водопровідній воді через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 10 \text{ см}^3$) в кислій формі;
8. Залежність ступеню вилучення іонів міді, іонів жорсткості, та реакції середовища від об'єму пропущеної водопровідної води ($J=5,2 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH} = 7,86$) з концентрацією іонів міді 30, 2 та 1 мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в H^+ та Na^+ формі;

9. Залежність залишкової жорсткості, лужності водопровідної води, концентрації іонів міді ($C_{Cu^{2+}} = 2 \text{ мг/дм}^3$) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в Na^+ формі;
10. Залежність вихідної концентрації іонів міді, ступеню десорбції іонів міді та іонів жорсткості від витрати розчину соляної кислоти з кислотністю 1,9 та 3,6 г-екв/дм³ при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) (маса сорбованої міді 20,10 мг та 10,38 мг);
11. Залежність концентрації іонів свинцю, рН середовища та ступеню вилучення іонів свинцю від пропущеного об'єму розчину нітрату свинцю ($[Pb^{2+}] = 0,111 \text{ мг/дм}^3$) в дистильованій воді через катіоніт КУ-2-8 в Na^+ -формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) (ОДЄ=50 мг/дм³);
12. Залежність концентрації іонів свинцю та жорсткості розчинів нітрату свинцю у водопровідній ($[Pb^{2+}] = 0,0011 \text{ мг/дм}^3$; Ж=4,32 (3) мг-екв/дм³) та дистильованій ($[Pb^{2+}] = 0,0025 \text{ мг/дм}^3$) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в H^+ -формі (ОДЄ₁=0,273 мг/дм³; ОДЄ₂=0,623 мг/дм³; ОДЄ₃=284,3 мг-екв/дм³);
13. Залежність ступеню вилучення іонів свинцю та рН середовища від пропущеного об'єму розчинів нітрату свинцю у водопровідній (Ж=4,32 мг-екв/дм³) ($C_{Pb} = 0,0011 \text{ мг/дм}^3$) та дистильованій воді ($C_{Pb} = 0,0025 \text{ мг/дм}^3$) через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$) в H^+ -формі;
14. Залежність ступеню десорбції іонів свинцю з катіонітів КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 від питомої витрати 2М розчину HCl ($\text{см}^3/\text{см}^3$) при масі сорбованих іонів (мг) на 20 см³ іоніту: 1,00; 1,072; 0,994; 0,0013; 0,000124;
15. Залежність вихідної концентрації іонів свинцю та ступеню їх десорбції із катіоніту DOWEX MAC-3 в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Pb^{2+} - та Pb^{2+} -формі при масі сорбованих іонів свинцю: 0,00546 мг та 0,01245 мг в 20 см³ іоніту від питомої витрати 2М HCl
16. Висновки

- 7. Орієнтовний перелік публікацій:** 1. Гомеля М.Д. Визначення сорбційної здатності іоніту при вилученні іонів міді з води / М. Д. Гомеля, В.П. Іванова, В.С. Камаєв, Ю.А. Марущак // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». - 2017 р. - № 28. - С. 84 - 91.
2. Гомеля М.Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8 / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Щоквартальний науково-практичний журнал «Інтегровані технології та енергозбереження». – 2017 р. - № 4. – С. 70 – 75.
3. Іванова В.П. Ефективність десорбції іонів міді з сильнокислотного катіоніту кислими розчинами / В. П. Іванова, М.Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // Матеріали міжнародної науково-практичної конференції «Екогеофорум – 2017», Івано-Франківськ, 22 – 25 березня, 2017 р. - С. 131 – 132.;
4. Іванова В.П. Використання баромембранних методів при очищенні води від іонів важких металів / В. П. Іванова, М.Д. Гомеля, Ю. А. Марущак // V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26 – 27 жовтня 2017 р., м. Київ. – С. 115-117.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання 01.09.2017

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка

1	Огляд літератури по темі магістерської дисертації	01.09.2017 – 30.09. 2017	
2	Оформлення літературного огляду	01.10.2017 – 10.10.2017	
3	Опрацювання методів дослідження та методик	12.10.2017 – 12.11.2017	
4	визначення ефективності застосування слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3 та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 для концентрування та вилучення катіонів важких металів на прикладі іонів міді та свинцю	15.11.2017 – 15.12.2017	
5	Визначення сорбційної здатності іонітів по іонах важких металів	17.12.2017 – 20.02.2017	
6	Встановлення ступеню десорбції іонітів.	20.02.2018 – 24.04.2018	
7	Обробка та обговорення отриманих результатів	24.04.2018 – 01.05.2018	
8	Оформлення результатів магістерської дисертації	01.05.2018 – 13.05.2018	
9	Підготовка презентації	13.05.2018	
10	Представлення роботи до захисту	14.05.2018	

Студент

Ю. А. Марущак

Науковий керівник дисертації

М. Д. Гомеля

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 122 с., 15 рис., 38 табл., 15 формул, 113 джерел.

Об'єкти досліджень - розчини сульфату міді та нітрату свинцю в дистильованій та водопровідній воді.

Метою роботи було визначення ефективності застосування слабокислотного катіоніту DOWEX-MAC-3 та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 для концентрування та вилучення катіонів важких металів на прикладі іонів міді та свинцю, визначення сорбційної здатності іонітів по іонах важких металів, встановлення ступеню їх десорбції.

Методи дослідження – титриметричні методи аналізу, іонообмінні методи очищення води, методи інверсійної хронопотенціометрії.

Вивчено процеси вилучення іонів міді з води на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX-MAC-3 в кислій та сольовій формах в динамічних умовах. Визначено вплив іонів жорсткості на сорбційну ємність іонітів по міді.

Встановлено, що ступінь вилучення іонів міді на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX-MAC-3 в кислій та сольовій формах в динамічних умовах досить високий. В окремих випадках концентрація міді в регенераційному розчині в 100 разів вища в порівнянні з вихідним розчином, що дає можливість застосовувати метод іонного обміну в пробопідготовці при аналізі міді в воді за низьких її концентрацій.

Досліджено, що іони свинцю ефективно вилучаються із розведених розчинів при концентраціях менше 1 мкг/дм³. Краще відбувається сорбція іонів свинцю на сильнокислотних катіонітах. Показано, концентрування розчинів свинцю можливе при використанні слабокислотного катіоніту. Їх доцільно застосовувати в процесах пробопідготовки при визначенні вмісту у воді свинцю при його слідових концентраціях.

ВАЖКІ МЕТАЛИ, ІОННИЙ ОБМІН, КАТІОНІТ, ІОНИ МІДІ, ІОНИ СВИНЦЮ, ІНВЕРСІЙНА ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЯ, СОРБЦІЯ, РЕГЕНЕРАЦІЯ, ПОМ'ЯКШЕННЯ ВОДИ.

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация: 122 с., 15 черт., 38 табл., 15 формул, 113 источников.

Объекты исследований - растворы сульфата меди и нитрата свинца в дистиллированной и водопроводной воде.

Целью работы было определение эффективности применения слабокислотного катионита DOWEX-MAC-3 и сильнокислотного катионита КУ-2-8 для концентрирования и удаления катионов тяжелых металлов на примере ионов меди и свинца, определения сорбционной способности ионитов по ионам тяжелых металлов, установление степени их десорбции.

Методы исследования - титриметрические методы анализа, ионообменные методы очистки воды, методы инверсионной хронопотенциометрии.

Изучены процессы удаления ионов меди из воды на катионитах КУ-2-8 и DOWEX-MAC-3 в кислой и солевой формах в динамических условиях. Определено влияние ионов жесткости на сорбционную емкость ионитов по меди. Установлено, что степень исключения ионов меди на катионитах КУ-2-8 и DOWEX-MAC-3 в кислой и солевой формах в динамических условиях достаточно высокий. В отдельных случаях концентрация меди в регенерационном растворе в 100 раз выше по сравнению с исходным раствором, который дает возможность применять метод ионного обмена в пробоподготовке при анализе меди в воде при низких ее концентрациях.

Исследовано, что ионы свинца эффективно удаляются из разведенных растворов при концентрациях менее 1 мкг/дм³. Лучше происходит сорбция ионов свинца на сильнокислотных катионитах. Показано, концентрирование растворов свинца возможно при использовании слабокислотного катионита. Их целесообразно применять в процессах пробоподготовки при определении содержания в воде свинца при его следовых концентрациях.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, ИОННЫЙ ОБМЕН, КАТИОНИТ, ИОНЫ МЕДИ, ИОНЫ СВИНЦА, ИНВЕРСИОННАЯ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИЯ, СОРБЦИЯ, РЕГЕНЕРАЦИЯ, СМЯГЧЕНИЕ ВОДЫ.

ABSTRACT

Master's dissertation: 122 c., 15 fig., 38 tab., 15 formulas, 113 sources.

The objects of research are solutions of copper sulfate and lead nitrate in distilled water and tap water.

The purpose of the work was to determine the effectiveness of the use of weakly acidic cationite DOWEX-MAC-3 and strong acid cationite KU-2-8 for the concentration and removal of heavy metal cations on the example of copper and lead ions, the determination of the sorption ability of ion exchangers by heavy metal ions, and the degree of their desorption.

Methods of research - titrimetric methods of analysis, ion-exchange methods of water purification, methods of inversion chronopotentiometry.

The processes of extracting copper ions from water on cation exchangers KU-2-8 and DOWEX-MAC-3 in acid and salt forms under dynamic conditions have been studied. The influence of rigidity ions on the sorption ability of ion exchangers on copper is determined.

It was established that the degree of copper ion extraction on cation exchangers KU-2-8 and DOWEX-MAC-3 in acid and salt forms is quite high under dynamic conditions. In some cases, the concentration of copper in the regeneration solution is 100 times higher than the initial solution, which makes it possible to apply the method of ion exchange in sample preparation in the analysis of copper in water at its low concentrations.

It was investigated that lead ions are effectively removed from dilute solutions at concentrations less than $1 \mu\text{g} / \text{dm}^3$. It is better to sorption of lead ions on strong acid cation exchangers. It is shown that the concentration of lead solutions is possible with the use of weak acid cationite. It is expedient to use them in the process of sample preparation in determining the content of lead in water at its trace concentrations.

HEAVY METALS, ION EXCHANGE, CATIONIT, IONS OF COPPER, IONS OF SWINE, INVERSION CHRONOTOTENTIOMETRY, SORPTION, REGENERATION, WATER DISTRIBUTION

ЗМІСТ

ВСТУП	12
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.....	14
1.1 Іонний обмін	15
1.2 Сорбція. Адсорбція.	2424
1.3 Біосорбція.....	32
1.4 Екстракція	33
1.5 Мембранні методи	33
1.6 Електроліз	35
Висновки до розділу 1.	36
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	37
2.1 Об'єкти дослідження	37
2.1.1 Водні середовища.....	37
2.1.2 Іонообмінні матеріали та реагенти.....	37
2.2. Методи дослідження.....	38
2.2.1 Методи контролю процесів очищення води та модельних розчинів.....	38
2.2.2. Визначення важких металів у водних екосистемах методом інверсійної хронопотенціометрії	44
2.2.3. Іонообмінне вилучення іонів важких металів.....	47
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	77
3.1 Вилучення іонів міді з води при використанні сильнокислотного катіоніту КУ-2-8	77
3.2 Оцінка ефективності вилучення іонів міді при застосуванні слабокислотного катіоніту DOWEX-МАС-3	82
3.3 Вилучення іонів свинцю із сильно розведених розчинів іонообмінним методом	89
Висновки до розділу 3	95

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАПУ	96
4.1 Опис ідеї проекту	96
4.2 Технологічний аудит ідеї проект.....	97
4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	98
4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту	103
4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	104
Висновки до розділу 4	105
ВИСНОВКИ.....	106
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	108
ДОДАТОК А_ОПУБЛІКОВАНІ НАУКОВІ ПРАЦІ.....	121

ВСТУП

Серед усіх екологічних проблем, з якими зіткнулася Україна у наш час, важливою є проблема забезпечення населення питною водою, яка займає перше місце. Це викликано не лише тим, що Україна є однією з найменш забезпечених країн питною водою, але ще й через значне забруднення водних ресурсів.

На сьогодні, майже усі поверхневі джерела води за рівнем забруднення близькі до 3 класу якості, а за міжнародною класифікацією – до 4 – 5, беручи до уваги те, що склад очисних споруд і технологія очищення води залишаються незмінними.

Забруднення важкими металами стало сьогодні однією з найсерйозніших екологічних проблем. За своєю хімічною структурою важкі метали є простими хімічними елементами, але у довкіллі і живому організмі поведуть і виявляють себе неоднозначно: складно, багатогранно і навіть парадоксально. Беруть участь у біологічних процесах, входять до складу тканин та багатьох ферментів живих організмів, можуть бути активаторами або інгібіторами дії ферментів. Видалення важких металів викликає особливе занепокоєння через їх стійкість в навколишньому середовищі.

Найчастіше важкі метали потрапляють у водойми зі стічними водами гальванічних цехів, підприємств гірничодобувної галузі, чорної та кольорової металургії, машинобудівних заводів, підприємств харчової галузі, з поверхневим стоком з сільськогосподарських полів, оброблених агрохімікатами. У Світовий океан щорічно викидається близько 2 млн. тонн свинцю, 20 тис. тонн кадмію, 10 тис. тонн ртуті, причому 50 % свинцю та 30 % ртуті переноситься з атмосферним повітрям. Сполуки важких металів у воді існують у різних формах, але більшість осідає на дно водойм та зберігається у донних відкладеннях. Високий вміст ксенобіотиків у донних відкладеннях призводить до порушення процесів самоочищення водойм.

Тому актуальними стають проблеми забруднення природних вод, зростання об'ємів стічних вод і пошук ефективних методів їх очищення.

Важкі метали постійно знаходяться у водних екосистемах, змінюють форму сполук і біологічну доступність, характеризуються високою токсичністю для біоти та здатністю до кумуляції, небезпечні для екосистем і організмів навіть за малих концентрацій.

Метою роботи було визначення ефективності застосування слабокислотного катіоніту DOWEX-MAC-3 та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 для концентрування та вилучення катіонів важких металів на прикладі іонів міді та свинцю, визначення сорбційної здатності іонітів по іонах важких металів, встановлення ступеню їх десорбції.

РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ ОЧИСТКИ ПРИРОДНИХ ВОД ВІД ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Одним з найсильніших за дією і найбільш поширеним хімічним забрудненням є забруднення важкими металами. Важкі метали та їх сполуки мають шкідливий вплив на організм. Забруднення важкими металами призводить до накопичення їх в осадах і активному мулі станціях водоочистки, що призводить до накопичення твердих відходів, які неможливо утилізувати. Переробка їх на органічні добрива неможлива через наявність токсичних металів [1].

Висока токсичність при низьких дозах і здатність до накопичення в живих організмах пояснює зростаючу потребу до корекції вмісту металів в стоках згідно всесвітнім нормам.

Мідь – один з найважливіших мікроелементів. Фізіологічна активність міді зв'язана головним чином із включенням її до складу активних центрів окислювально-відновних ферментів. Недостатній вміст міді в ґрунтах негативно впливає на синтез білків, жирів і вітамінів і сприяє безплідності рослинних організмів. Мідь бере участь у процесі фотосинтезу й впливає на засвоєння азоту рослинами. Разом з тим, надлишкові концентрації міді впливають на рослинні й тваринні організми [2, 3].

Основними джерелами надходження міді в природні води є стічні води хімічних, металургійних виробництв, стічні води підприємств добувної промисловості (шахтні води), стічні води атомних та теплових електростанцій, машинобудівних підприємств (гальванічні виробництва), сільськогосподарські стоки (мідьмісткі добрива).

Природними джерелами надходження свинцю в поверхневі води є процеси розчинення деяких мінералів (галенітанглезит, церусит та ін.).

Значне підвищення вмісту свинцю в навколишньому середовищі (в тому числі і в поверхневих водах) пов'язане зі спалюванням вугілля, застосуванням тетраетилсвинцю як антидетонатора в моторному паливі, з

виносом у водні об'єкти зі стічними водами рудозбагачувальних фабрик, деяких металургійних заводів, хімічних виробництв, шахт і т.д [4].

В останні роки широко вивчаються різноманітні методи видалення важких металів із природніх та стічних вод. Ці методи включають: хімічне осадження, іонний обмін, адсорбцію, мембранну фільтрацію, коагуляцію-флокуляцію, флотацію і електрохімічні методи. Найчастіше використовуються іонний обмін, адсорбція та мембранна фільтрація [5, 6].

1.1 Іонний обмін

Іонний обмін до теперішнього часу залишається одним з основних методів очищення води від забруднень, глибокого її знесолення. Наявність розмаїтості цих іонообмінних матеріалів дозволяє вирішувати завдання очищення вод різного хімічного складу з високою ефективністю. Через введення додаткових реагентів на стадії регенерації іонообмінних смол утворюється великий обсяг вторинних відходів. Зокрема, традиційне застосування сильнокислотних катіонітів вимагає використання 2-3-кратного надлишку кислоти. Внаслідок чого утворюється значна кількість кислих регенератів. Це істотно збільшує об'єм відходів і вимагає їх нейтралізації.

Перспективним методом скорочення витрати реагентів на регенерацію іонітів і, відповідно, зниження обсягу вторинних відходів представляється застосування іонообмінних смол нового покоління із слабодисоційованими функціональними групами, що володіють підвищеною сорбційною ємністю і можливістю регенерації практично стехіометричною кількістю кислоти або лугу.

Основні тенденції розвитку методів знесолення води іонітами включають розробку способів скорочення витрат реагентів, створення безстічних технологічних процесів, застосування іонообмінників для очистки води від органічних речовин та її знесолення, а також рішення, які дозволяють підвищити якість знесоленої води [7, 8].

Застосування іонообмінних смол дозволяє забезпечити не тільки глибоке

очищення стічних вод, а й повернути у виробництво цінні продукти. Прикладом може служити іонообмінна технологія очищення стічних вод, яка використовується на цілому ряді підприємств машинобудування і металообробки.

Стічна вода послідовно проходить катіонітні фільтри, заповнені смолою КУ-2 в Н-формі, і аніонітові фільтри, в які завантажена смола АВ-17 в ОН-формі. Така технологічна схема дозволяє отримати майже повністю обезсолену воду. Тому така вода без всяких обмежень може бути використана для будь-яких технологічних цілей [9, 10].

Технологічна схема іонообмінного способу очищення стічних вод від солей важких металів може бути значно спрощена за рахунок застосування натрій-катіонування. В цьому випадку вода проходить через фільтр, заповнений катіонітом в Na-формі. При цьому всі іони металів і іони водню, що містяться в стоках, обмінюються на іон натрію. Вода після натрій-катіонітових фільтрів стає пом'якшеною і нетоксичною.

Як показали дослідження, найбільш доцільне застосування натрій-катіонування при очищенні стоків, забруднених переважно одним компонентом. У цьому випадку одночасно вирішуються завдання використання очищеної води та утилізації цінного компонента.

Стічні води заводів обробки кольорових металів являють собою складну сольову систему наступного складу, мг/дм³: сірчана кислота – 290 – 780, мідь – 60 – 350, цинк – 22–190, кальцій – 40 – 100.

З метою визначення можливості використання методу натрій-катіонування [11] для кондиціонування стічних вод такого складного складу були вивчені рівноважні та кінетичні закономірності сорбції іонів міді, цинку і кальцію на катіоніті КУ-2 в натрієвій формі. Було знайдено, що швидкість сорбції іонів важких металів на катіоніті в Na-формі практично не відрізняється від швидкості іонообміну на катіоніті в Н-формі. На підставі отриманих ізотерм сорбції були розраховані константи обміну для міді, цинку і кальцію. Для умов обміну іонів натрію на іони Cu, Zn і Ca з розчинів

з $pH = 5 \div 7$, які по концентрації індивідуальних компонентів відповідали складом стічних вод, значення констант обміну виявилися рівними $K_{Cu} / Na = 16,3$; $K_{Zn} / Na = 14,4$; $K_{Ca} / Na = 19,1$. Так як карбоксильні катіоніти типу КБ-4П, що мають у своєму складі карбонільні функціональні групи ($-COOH$), енергійно поглинають іони водню, ця смола була випробувана в якості іонообмінного матеріалу для фільтрів другого ступеня очищення стічних вод заводів обробки кольорових металів. На першій стадії обробки стоків проводиться їх фільтрація через катіоніт КУ-2 в натрієвої формі. При цьому іони металів обмінюються на іони натрію, а іон водню сорбується лише частково. Нейтралізація води за рахунок сорбції іонів водню з розчину здійснюється при фільтрації стоків через катіоніт КБ-4П в Na-формі.

Така схема очищення дозволяє не тільки надійно проводити кондиціонування стічної води, а й економити реагенти на стадії регенерації катіоніта [12].

Катіонітовий фільтр являв собою колонку діаметром 50 мм і висотою 2000 мм, виконану з органічного скла. Висота шару сорбенту – 1000 мм.

Головною статтею витрати при іонообмінному способі очищення води є вартість реагентів, що йдуть на регенерацію смол. Так, за даними американських дослідників, вартість реагентів для сильнокислотних катіонітів дорівнює 46% від вартості очищеної води [13].

При використанні двоступеневої схеми натрій-катіонування із застосуванням смол КУ-2 і КБ-4П їх регенерацію проводять відповідно 10% - им розчином $NaCl$ і $NaOH$. Дослідження показали, що шляхом змішання в певних пропорціях отриманих елюатів вдається виділити частину важких металів у вигляді гідроокисного осаду, а освітлений розчин після коригування значення pH використовувати як елюент на стадії регенерації. Таким чином, за рахунок застосування хімічного способу переробки елюатів можливо не тільки знизити витрати на утилізацію уловлених зі стічних вод цінних компонентів, але і скоротити питомі витрати реагентів на регенерацію катіоніта в 1,5 – 2 рази [14].

Як правило, іоніти випускаються у сольових (натрієва, хлориста) або змішано-сольових формах (натрій-воднева, гідроксильно-хлоридна). Так само існує отримання іонообмінних смол з однорідним гранулометричним складом зерен (з монодисперсним розподілом зерен іонообмінної смоли за розмірами), отриманими за особливою технологією виробництва, а не методами тривіального розсіву. Наприклад, в роботі [15] запропоновано спосіб одержання іонообмінної смоли для видалення іонів металів сополімеризацією вінілідендифосфенової кислоти зі стиолом, акрилонітрилом та/або дивінілбензолом.

Для покращення очищення від забруднення аніонами застосовують модифіковану іонообмінну смолу. При приготуванні аніонної смоли використовували розчин аміаку та 10%-й розчин CH_3COOH . Можливе застосування інших слабких аніонів та органічних кислот з групи мурашиної, янтарної, молочної, пропіонової, лимонної. В результаті модифікації смоли при очищенні вміст хлоридів зменшено з 20 до 1 мг/дм³ [16].

Суть іонного обміну полягає в здатності іонообмінних матеріалів або іонітів поглинати із води позитивні або негативні іони в обмін на еквівалентну кількість іонів іоніту.

Іонообмінні методи дозволяють досягати достатньо глибокого пом'якшення води – до 0,01 мг-екв/дм³ і зниження лужності до 0,35 мг-екв/дм³.

При підготовці води для технічного водопостачання і для більшості технологічних процесів концентрація кальцію та магнію не повинна перевищувати 0,2 мг-екв/дм³.

На основі вивчення динаміки сорбції і десорбції іонів кальцію і магнію на цеолітах показана можливість використання їх для пом'якшення води методом натрій-катіонування [17].

У патенті [18] пропонується модифікувати природні цеоліти з метою одержання недорогого матеріалу, що має іонообмінні властивості, що може бути використаний для пом'якшення води. Запропонований метод

модифікації припускає обробку вихідних цеолітів з використанням лугів і фірмових препаратів, при цьому утворюються частки розміром близько 0,05 мкм. Повідомляється про ефективне видалення з води іонів кальцію й магнію, даний матеріал може бути регенерований.

Спосіб [19] включає NH_4^+ -катіонування та HCO_3^- -аніонування, деаерацію води після іонування при нагріванні з поглинанням летких компонентів водою, регенерацію катіоніту, переробку відпрацьованого регенераційного розчину катіоніту термообробкою з поглинанням летких компонентів водою, концентруванням рідкої фази з отриманням концентрату солей, регенерацію аніоніту розчином, отриманим поглинанням летких компонентів водою зі стадії деаерації води та термообробки відпрацьованого регенераційного розчину катіоніту. Відрізняється тим, що з метою підвищення ступеню знесолення за рахунок зниження вмісту іонів Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , зменшення енергоємності та спрощення процесу, регенерацію катіоніту здійснюють послідовно концентратом солей та відпрацьованим регенераційним розчином аніоніту, який містить вуглецевоамонійні солі та амонійні солі сильних кислот. Концентрат солей отримують концентруванням рідкої фази після термообробки сумішей відпрацьованих регенераційних розчинів катіоніту, отриманих при його регенерації вказаними реагентами, до того ж відпрацьований при регенерації катіоніту концентрат солей попередньо обробляють лужним реагентом, в якості якого застосовують гідроксиди лужних або лужноземельних металів [20].

Для підвищення робочої ємності Na-катіонітів, зниження солевмісту у воді, зменшення витрати лужних реагентів при освітленні та скорочення сольових скидів у водойми здійснюється освітлення вихідної води лужними реагентами, Na-катіонування з послідовною регенерацією Na-катіонного фільтру розчином Na-місткого реагенту, отриманого змішуванням відпрацьованого регенераційного розчину та промивочної води з вихідною водою. В якості регенераційного розчину в запропонованому способі використовують 8%-й розчин NaOH зі швидкістю його пропускання ≥ 8

м/год. Пропонується схема реагентного вапняно-содового та іонообмінного пом'якшення природних вод [21].

Авторами роботи [22] запропонована технологія комплексної безреагентної обробки стічних вод установок хімічного знесолення та Na-катіонування, які дозволяють за рахунок оптимальних умов їх змішування отримати 1–1,5%-ні сульфатні розчини з залишковою кальцієвою твердістю 30–50 мг-екв/дм³. Пом'якшення сульфатних розчинів відбувається по схемі 2-ступеневого Na-катіонування з регенерацією Na-катіонітних фільтрів концентрованими (10–15%) сульфатними розчинами (продувкою випарних апаратів) по спеціально розробленим технологіям.

В роботі [23] дано описання Carix-процесу часткового знесолення води іонітами, при якому фільтруюча загрузка складається з суміші слабокислотного катіоніту та аніоніту середньої сили, яка регенерується газоподібним вуглекислим газом. Розчинений CO₂ видаляється вакуум-насосом і компресором повертається назад в реактор, що виключає втрати CO₂. Розчин після регенерації скидається в водойми. Установа економічна, працює в автоматичному режимі.

Автором роботи [24] запропоновано спосіб пом'якшення води, в відповідності з яким процес включає три стадії: попередньої промивки іонообмінної смоли, яку проводять в тому випадку, якщо смола не використовувалася протягом встановленого часу або різниця температур оточуючого повітря та води, що обробляють, менша визначеного значення; робочої стадії – пропускання через іоніт порівняно твердої води та регенерації шляхом пропуску через іоніт розсолу.

В роботі [25] запропонована технологічна схема безстічної установки знесолення води та приведені результати по регенерації катіоніту КУ–2 сумішшю розчинів HCl та H₂SO₄ [26], що отримуються після попередньої регенерації аніоніту, що дозволяє підвищити об'ємну ємність катіоніту та ступінь знесолення води.

В [27] розглянуті характерні умови роботи катіоніту на другому

ступені пом'якшення, коли вода містить $0,1 - 0,15$ мг-екв/дм³ солей твердості. В залежності від сольового складу води та її призначення рекомендовано застосування сульфокатіоніту КУ-2-8 або карбоксильних катіонітів макросітчастої структури, або ж їх суміші.

Технологічні аспекти процесів іонообмінного пом'якшення води досліджені авторами роботи [28]. В залежності від сольового складу води та її призначення рекомендовано використання сульфокатіоніту КУ-2-8, або карбоксильних катіонітів макросітчастої структури, або їх суміш. На основі проведених досліджень розроблено режим регенерації приведених катіонітів.

Винахід [29] відноситься до способів регенерації іонітних фільтрів в установках для знесолення та пом'якшення води і дозволяє підвищити ступінь регенерації фільтрів при скороченні витрати реагентів. Спосіб передбачає ступінчасту регенерацію іонітних фільтрів розчином хлориду натрію, потім, після відмивки фільтрів водою, регенерацію катіоніту кислотою, а аніоніту лугом.

Запропонований в роботі [30] спосіб передбачає занурення іоніту, що регенерується, в розчин хлориду натрію з концентрацією близько 200 г/дм³.

В роботах [31, 32] колективами авторів було визначено криві потенціометричного титрування Н-форм промислових зразків слабокислотних катіонітів, синтезованих на основі сополімеру стиролу й акрилової кислоти гідроксидом натрію та хлориду кальцію. На основі узагальненого рівняння Хендерсона–Хассельбалха й теорії обмінних рівноваг проаналізовані криві потенціометричного титрування поліакрилових катіонітів Dowex MAC 3 і Lewatit CNP 80. Встановлено, що в інтервалі зміни іонної сили зовнішнього розчину $0.001 - 0.1$ моль/дм³ експериментальні дані описані єдиною залежністю. При підвищенні іонної сили зовнішнього розчину до $1 - 2$ моль/дм³ спостерігаються відчутні відхилення від узагальненої кривої в області значного вмісту сольової форми катіонітів.

Результати проведених порівняльних досліджень ступеня чистоти, фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей імпортних і вітчизняних

іонообмінних матеріалів стосовно до використання в локальних установках малої й середньої продуктивності показали, що оптимальними характеристиками відрізняються катіоніти виробництва компанії Dow Chemical–Dowex Marathon C и Dowex HCR–S, а також катіоніт Еколайт СК, вироблений НПО "Екософт". Останній практично не поступається по своїх властивостях катіонітові Dowex HCR–S, істотно перевершує катіоніт КУ–2–8 і може бути ефективно використаний у локальних установках водопідготовки [33].

В роботі [34] розглядається іоніт використаний в даній роботі, який є сополімером стиролу з дивінілбензолом, що містить групи сульфонові кислоти і являє собою сильнокислотний катіоніт. В даній роботі застосовували комбінацію ультразвуку (Уз) і іонного обміну для зменшення жорсткості води. Експериментальні дані, що пов'язані з видаленням іонів магнію і кальцію, оброблені відповідно до моделі Ленгмюра. Кінетика видалення обох іонів підпорядковувалась псевдопершому порядку.

У технології іонообмінного пом'якшення води велике значення має регенерація іонообмінників [35]. Найбільшого поширення завдяки високій ефективності, універсальності, простоті та доступності набула хімічна регенерація. Для хімічної регенерації застосовують розчини мінеральних кислот, лугів, солей, органічні розчинники.

В роботі [36] показано, що для регенерації катіоніту КУ-2, що знаходиться на 70 – 80% в кальцієвій формі, можливо використовувати розчини сірчаної кислоти. Оптимальна концентрація робочого розчину реагенту тим вище, чим більше енергія собції іонів, які необхідно витіснити з іоніту. Так, оптимальна концентрація кислоти для регенерації КУ-2-8 в кальцієвій формі, по даним А.А. Мазо, дорівнює 2 г-екв/дм³, а для смоли КУ-2-8 в натрієвій формі вона складає лише 0,5 – 0,7 г-екв/дм³.

В роботі [37] проведено випробування комплексної сорбційно-мембранної схеми очищення стічної води з підвищеним вмістом сульфату кальцію із хвостохранилища ВАТ ГМК "Норильський нікель". Схема

включає попереднє очищення стічної води від органічних домішок і заліза, іонообмінну переробку на послідовно розташованих шарах катіоніту в натрієвій формі й аніоніту в хлоридній формі та демінералізацію отриманого розчину хлориду натрію на зворотньо–осмотичній установці (ЗОУ) з одержанням концентрату хлориду натрію й очищеної води.

У процесах регенерації іонообмінних смол актуальним питанням є утилізація регенераційних розчинів з метою підвищення економічної ефективності іонообмінного процесу та запобігання забрудненню довкілля.

Електрохімічний метод утилізації стічних вод в останні роки виходить за рамки лабораторних досліджень і все ширше впроваджується в промисловість. Одним із важливих напрямків його використання може стати очистка регенератів іонообмінних знесолюючих установок. Переробка регенерата аніоніту ЭДЭ-10П в кислоту і луг на дослідній напівпромисловій електродіалізній установці була розглянута в роботі [38].

Головним ускладненням в практичній реалізації технічних рішень [39, 40] є їх важкість, пов'язана не лише з додатковим обладнанням іонообмінної установки, але й додаткова операція отримання натрієвої форми катіоніту перед його обробкою кислотою і регенераційних розчинів сульфату натрію, які призначені для десорбції іонів кальцію і магнію із катіонітових фільтрів.

У даній роботі [41] досліджувався видалення іонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Ni^{2+} з водних розчинів. Експериментальні дослідження проводились з використанням іонообмінної смоли Lewatit CNP 80 (слабокислотною) і порівнювалися з Lewatit TP 207 (слабокислотна і хелатна).

Поглинання іонів металів іонообмінними смолами є оборотним і, отже, має хороший потенціал для видалення Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Ni^{2+} з водних розчинів. Селективність зростала в ряду: $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$. Отримані результати показали, що слабокислотна смола Lewatit CNP 80 показала кращі характеристики, ніж смола Lewatit TP 207 для видалення металів. Зміна іонної сили розчину має незначний вплив на видалення Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Ni^{2+} . Прийшли до висновку, що Lewatit CNP 80 можна

використовувати для ефективного видалення Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Ni^{2+} з водних розчинів.

1.2 Сорбція. Адсорбція.

Ще одними з найбільш ефективніших методів очистки води від забруднення важкими металами є сорбційні методи [42].

У даний час, в якості адсорбенту для видалення іонів Cu (II) і Pb (II) з водних розчинів вивчають деревну тирсу Меранті, недорогий матеріал.

Ізотерми адсорбції іонів Cu (II) і Pb (II) на адсорбентах були визначені і зіставлені зі звичайними рівняннями ізотерми, такими як моделі Ленгмюра і Фрейндліха. Також були обчислені і обговорені термодинамічні параметри, такі як вільна енергія, ентальпія і ентропія для адсорбції іонів Cu (II) і Pb (II). Теплота адсорбції [$\Delta H = 31,47$ кДж/моль для Cu (II) і $\Delta H = 20,07$ кДж/моль для Pb (II)] означає, що адсорбція носить ендотермічний характер [43].

Сорбційні матеріали на основі глинистих порід знаходять все більше застосування для групового концентрування при аналізі та очищення природних і стічних вод від токсичних неорганічних і органічних домішок, в тому числі від радіоактивних ізотопів. Було досліджено процес сорбції іонів цинку і міді з водних розчинів на досліджуваному матеріалі. Виявлено, що природна глина має високу ємністю по іонам цинку і міді та може бути використана як сорбент для групового концентрування при аналізі та очищення водних розчинів від іонів цинку і міді [44].

Дослідження [45] було проведено для оцінки ефективності яєчної шкарлупи і коралових відходів для видалення Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} з водних розчинів. Експерименти по рівноважному стану партії проводились з використанням розчинів важких металів з відпрацьованою яєчною шкарлупою та кораловими порошками. Для математичного опису сорбційної рівноваги використовувались моделі адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха. Було виявлено, що максимальна кількість адсорбованих металів (Cu^{2+} , Pb^{2+} і Cd^{2+}) складає 32,3, 22,9 і 4,47 ммоль kg^{-1} для яєчної шкарлупи і 6,77, 5,52 і

1,03 ммоль кг⁻¹ для коралових відходів відповідно.

Значення K_d і відсоток видалених металів були вищі в шкаралупі яєць, ніж корали з більш високою здатністю адсорбувати важкі метали. Виходячи з результатів цього дослідження, шкаралупа яєць і коралові відходи можуть бути використані для видалення важких металів із водних розчинів.

Було вивчено видалення міді (II) з водного розчину різними адсорбентами, такими як оболонки сочевиці (LS), пшениці (WS) та рису (RS). Визначали рівноважний рівень адсорбції в залежності від рН розчину, температури, часу контакту, початкової концентрації адсорбата і доз адсорбента. Адсорбційні ізотерми Cu (II) на адсорбентах були визначені і співставлені зі звичайними рівняннями ізотерми, такими як моделі Ленгмюра і Фрейндліха. Було виявлено, що локально доступні адсорбенти являються недорогими і перспективними для видалення Cu (II) із водних розчинів [46].

Адсорбція іонів міді і свинцю на чайових відходах з водних розчинів була вивчена для забезпечення можливості порівняння з альтернативними загальнодоступними адсорбентами. Відходи чаю здатні зв'язувати значні кількості Pb і Cu з водних розчинів. Адсорбційна ємність була найвищою при рН розчину в діапазоні 5 – 6. Відношення адсорбенту до розчину і концентрація іонів металів в розчині впливають на ступінь видалення іонів металів. Рівноважні дані були задовільно підігнані до ізотерм Ленгмюра і Фрейндліха. Відходи чаю є найкращим адсорбентом в порівнянні з кількістю альтернативних недорогих адсорбентів, описаних в літературі [47].

Експерименти по кінетичній і рівноважній сорбції проводилися при видаленні двовалентних важких металів (Pb (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II)) і миш'яку (As (III)) з водних розчинів за допомогою шлаку (везикулярна пірокластична порода з базальтовим складом) з острова Чеджу, Корея, з метою вивчення його потенційного використання в якості ефективного сорбенту. Ефективність видалення Pb, Cu, Zn, Cd і As за допомогою шлаку (розмір = 0,1 – 0,2 мм, доза = 60 г L⁻¹) склала 94, 70, 63, 59 і 14%, відповідно. Час реакції 24 год при концентрації сорбата 1мМ і рН розчину 5,0.

Рівноважні випробування сорбції показали, що ефективність видалення важких металів зростає зі збільшенням рН водних розчинів, що є результатом осадження у вигляді гідроксидів. Природний шлак, вивчений в цій роботі, є ефективним сорбентом для одночасного видалення двовалентних важких металів і миш'яку [48].

Досліджується видалення іонів Pb (II), Cu (II) і Cd (II) на поліазометінамідах (ПАМА) з використанням методів періодичної адсорбції. Ступінь адсорбції досліджувалася як функція рН, дози адсорбенту, часу контакту і початкової концентрації іонів металу. Видалення іонів металу залежало від рН і досягало максимуму при рН 6,0.

Були розраховані і обговорені кінетичні параметри, константи швидкості, рівноважні сорбційні ємності і відповідні коефіцієнти кореляції для кожної кінетичної моделі. Адсорбція Пама для важких металів є селективна, і адсорбційна здатність становить близько $\text{Cu (II)} > \text{Cd (II)} > \text{Pb (II)}$ [49].

У даній роботі [50] розглянута адсорбція катіонів Cu^{2+} , Cd^{2+} і Co^{2+} на дисперсному кремнеземі-опоці, термічно і хімічно модифікованому з метою підвищення адсорбційної активності. У дослідженні опока фракції 2 ± 1 мм піддавалася термічній і кислотній активації.

На модифікованих зразках проведена адсорбція катіонів Cu^{2+} , Cd^{2+} і Co^{2+} . Адсорбція проводилася в статичному режимі при співвідношенні твердої і рідкої фаз 1:20, при постійному перемішуванні. Ефективність процесу адсорбції залежить від рН середовища.

Вивчено вплив електролітів (NaCl) на ступінь адсорбції. Досліди проводили при значеннях рН розчину 6,0, коли ступінь адсорбції був максимальний. На всіх стадіях модифікації наявність конкуруючого електроліта знижує величину адсорбції катіонів. Визначена статична і динамічна ємності термічно і хімічно модифікованих зразків опоки.

В результаті проведеної роботи виявлено оптимальні умови модифікації опоки для адсорбції Cu^{2+} , Cd^{2+} і Co^{2+} [51].

Були представлені результати дослідження чотирьох зразків монтмориллонітмістких глин Белгородської області, деревного і активованого вугілля в якості сорбентів для очищення води від іонів міді (II). Деревне вугілля отримували при нагріванні березової тирси без доступу повітря при температурі 400 – 450 °С. Сорбцію проводили в статичних умовах з водного розчину з концентрацією іонів міді 5 мг/дм³. Визначення концентрацій іонів Cu (II) в модельних розчинах здійснювали фотометричним методом. Вміст монтмориллоніту визначали методом адсорбційного люмінесцентного аналізу. Більш висока ступінь очищення води (96 – 97 мас.%) досягнута за допомогою глини Сергіївського родовища.

Швидкість сорбції також максимальна у цих сорбентів. Зазначені глини можуть служити альтернативою деревного і дорогого активованого вугілля, при використанні яких ефективність очищення води при співвідношеннях сорбат:сорбент = 0.000083:1 80% і 84%, відповідно [52].

Досліджено ефективність сорбційного вилучення Cu (II), Co (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II), Zn (II) і Mn (II) з індивідуальних і багатокомпонентних водних розчинів цинк-алюмінієвим шаруватим подвійним гідроксидом, інтеркалірованих [Fe (CN) 6] 4 - іонами. На підставі отриманих результатів і даних літератури зроблено висновок, що сорбція іонів важких металів (II) з водних розчинів на зазначеному сорбенті обумовлена декількома механізмами сорбції: комплексоутворенням, іонним обміном і осадженням гідроксидів металів [53]. Досліджено застосування монтмориллоніта, модифікованого поліетиленіміна, для вилучення іонів важких металів з водних розчинів. Встановлено, що такий композиційний сорбент досить перспективний для очищення стічних вод з pH > 3 [54].

Експериментально досліджено процес вилучення іонів міді, нікелю і кобальту природним цеолітом Ягоднінського родовища Камчатського краю з водних розчинів в діапазоні концентрацій від 3,0 до 27,0 мг-екв/дм³. Отримані результати показують, що природний цеоліт може бути використаний як ефективний сорбент для вилучення іонів Cu²⁺, Ni²⁺ і Co²⁺ із

забруднених вод [55].

Сорбція важких металів Ni, Cd, Zn, Cu и Cr (у вигляді CrO_4^{2-}) вивчена експериментально з поверхневих вод клиноптилолітом Холинського місценародження КЛТ и клиноптилолітом, модифікованим поліетиленіміном, КЛТ-ПЕІ. Розглянуто вплив концентрації металів, рН, іонної сили розчину по NaCl і розміру зерен сорбентів на сорбцію металів. Показано, що сорбенти, які вивчались, можуть бути використані для очистки поверхневих вод різного складу важких металів, а також для очистки інших розчинів з більш високою іонною силою [56].

Досліджені структура і адсорбційні властивості нового мікро- і наноструктурованого аморфного алюмосилікатного адсорбента, синтезованого авторами роботи [57]. Адсорбент ефективно видаляє катіони металів із киплячих водних розчинів, що свідчить про перспективність його використання для очистки водних середовищ при високих температурах .

Вивчена динаміка вилучення заліза (II), міді (II) і свинцю (II) концентратом, який містить 95% глауконіта. Розглянутий вплив вихідної концентрації катіонів, тривалості сорбції і рН розчинів. Отримані ізотерми сорбції [58].

Досліджена сорбція іонів свинцю (з водного розчину $\text{Pb}(\text{AcO})_2$) активованими вуглями (АВ) на основі бурого вугілля Олександрійського місценародження (Україна). АВ отримані нагріванням (800°C , 1 ч) вугілля, просоченого гідроксидом калію при масовому співвідношенні КОН/вугілля до 2 г/г. Вивчена кінетика процесу і отримані ізотерми адсорбції іонів Pb^{2+} для області початкових концентрацій солі 0.001 – 0.1 моль/дм³ [59].

Представлені результати отримання нанопорошків заліза, стійких до окиснення на повітрі, двома методами: хіміко-металургічним і боргібридним. Для порівняння ефективності очистки проведені експерименти по очистці з використанням природних сорбентів (шунгіт, глауконіт), а також штучного активованого коксового вугілля [60].

Вивчені процеси сорбції іонів міді, цинку і свинцю із водних розчинів із луба кори берези. Встановлено, що отримані сорбенти поглинають іони металів в широкому діапазоні концентрацій. Визначені значення рН розчинів, при яких досягається найбільша сорбція іонів металів, що вивчалися. Показано, що використання сорбентів із луба найбільш ефективно для очистки від іонів металів розведених водних стоків [61].

Отримані композиційні сорбенти шляхом модифікування спученого перліту бентонітом Іджеванського (МСІ) і глауконітом Гарнійського (МСГ) місценароджень РА. Обговорені закономірності сорбції іонів свинцю і кадмію даними сорбентами в статичних умовах. Установлено, що синтезовані композиційні матеріали являються перспективними сорбентами для вилучення із мінералізованих водних розчинів металів кадмію і свинцю [62].

В статичних умовах вивчена сорбція іонів Pb^{2+} редокс-полімерами на основі промислового іоніта ЕДЕ-10П і різних хінонів: 1,4-бензохінона і 1,4-нафтохінона. Для установлення закономірностей сорбції іонів Pb^{2+} редокс-полімерами були проведені дослідження по вивченню впливу концентрації і рН модельних розчинів $Pb(NO_3)_2$, а також тривалості їх контакту з редокс-полімерами в ОН-формі на їх сорбційні характеристики. Установлено, що при вилученні іонів Pb^{2+} із розчинів, які містять 2,07 г/дм³ свинцю, максимальні значення сорбційної ємності спостерігаються при рН 2,9 і складають 466,4 – 590,4 мг/г. Встановлено, що дані сорбенти можуть використовуватись для вилучення іонів Pb^{2+} із стічних вод і промислових розчинів в гідрометалургічних процесах [63].

Вивчені структурні характеристики і хімія поверхні глини Левашинського району Республіки Дагестан. Вивчений процес сорбції іонів міді, цинку, кадмію і свинцю із водних розчинів на матеріалі, що вивчається. Виявлено, що природна глина, яка містить монтмориллоніт, володіє високою ємністю по іонам важких металів і може бути використана як сорбент для групового концентрування при аналізі і очистці водних розчинів від іонів

міді, цинку, кадмію і свинцю [64, 65].

У статті [66] наведені теоретичні і експериментальні дані по конкурентній сорбції катіонів важких металів Cu^{2+} , Pb^{2+} , на комерційно доступних і експериментально отриманих іонообмінних сорбентах у формі волокон і гранул.

Представлені результати отримання нанопорошків заліза, стійких до окиснення на повітрі, двома методами: хіміко-металургійним і боргідридним. Для порівняння ефективності очистки проведені експерименти по очистці з використанням природних сорбентів (шунгіт, глауконіт), а також штучне активоване коксове вугілля [67].

Статті [68, 69] присвячені дослідженню очистки води від іонів важких металів. У вирішенні даної задачі використовувались політитанати калію. Були досліджені динамічні особливості процесу сорбції іонів свинцю, сорбційна ємність політитанатів калію, а також за допомогою СЕМ зроблений контроль випадку гідроксиду свинцю в осад.

Досліджений процес сорбції іонів цинку і міді із водних розчинів на природній глині, вона має високу ємність по іонам цинку і міді і може бути використана як сорбент для групового концентрування при аналізі і очистці водних розчинів від іонів цинку і міді [70 – 75].

Використання таких сорбентів обумовлено достатньо високою ємністю, вибірковістю, катіонообмінними властивостями деяких із них, порівняно низькою вартістю і доступністю. Раніше визначені сорбційні характеристики по відношенню до іонів стронцію зразку природного алюмосиліката з Астраханської області [72], до іонів свинцю і міді двох зразків глинистих матеріалів з Табасаранського району Республіки Дагестан [72, 75], і по іонах кадмію і свинцю зразка глини із Республіки Ємен [74]. Метою даної роботи являлось вивчення сорбційної активності по іонам кадмію і свинцю зразка глини з Левашинського району Республіки Дагестан [69 – 75].

Отриманий магнетит, який має сорбційні властивості по відношенню

до іонів свинцю (II) та міді (II). Розроблений і апробований на модельних розчинах і природній воді новий метод сорбційного концентрування міді і свинцю на магнетиті з наступним кількісним визначенням [76].

Вивчені сорбційні властивості шрота лишайника по відношенню до іонів свинцю (II). Високі значення ступені і швидкості вилучення свинцю із водних розчинів вказують на перспективність шроту лишайника в аспекті очистки води від з'єднань свинцю [77 – 88].

Проведені дослідні експерименти по очистці стічних вод, забруднених з'єднаннями свинцю, шляхом осадження малорозчинних з'єднань дозованим додаванням до стічних вод розчинів, які містять з'єднання шестивалентного хрому [89].

У статті описано дослідження сорбції іонів важких металів Cu(II), Pb(II) в жорсткій і м'якій воді на трьох матеріалах: смолах D113, D463, волокні Аквален-2 [90, 91, 92].

Розроблений вдосконалений спосіб мерсеризації рослинних відходів (на прикладі рисового лушпиння). Показано, що ступінь набухання матеріалу і його сорбційні властивості зростають зі збільшенням концентрації луку і співвідношення «тверда фаза-рідина» [93].

Методом безкапілярного електроформування отримані неткані матеріали (НМ) на основі поліакрилонітрилу (ПАН).

Середній діаметр нановолокон склав (140 ± 30) нм. На прикладі іонів свинцю (II) і міді (II) були вивчені сорбційні властивості ПАН і ПАН-оксима в статичному режимі. Концентрацію іонів металів визначали спектрофотометрично. Проведені експерименти дозволяють зробити висновок про можливість використання НМ на основі ПАН-оксима для вилучення і очистки різноманітних вод від іонів свинцю(II) і міді(II) [94, 95, 96].

Аналізуються особливості експериментального виявлення забруднення води на надвисоких частотах. Проведені вимірювання коефіцієнтів відображення електромагнітних хвиль хвилеводних секцій, які заповнені

розчинами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdS і магнетиту в діапазоні частот від 7,8 ГГц до 10,2 ГГц. Показано, що використання наночастинок магнетиту можливе для очистки води [97].

1.3 Біосорбція

Біосорбція важких металів за допомогою метаболічно неактивної неживої біомаси мікробного або рослинного походження є інноваційною та альтернативною технологією видалення цих забруднювачів з водного розчину.

Завдяки унікальному хімічному складу біомаса пов'язує іони металів шляхом утворення металевих комплексів з розчину і усуває необхідність дотримання особливих умов зростання [98]. Біомаса *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Rhizopus nigricans*, *Ascophyllum nodosum*, *Sargassum natans*, *Chlorella fusca*, *Oscillatoria angustissima*, *Bacillus firmus* і *Streptomyces* sp. мають найвищі адсорбційні здатності металу в межах від 5 до 641 mg g^{-1} в основному для Pb , Zn , Cd , Cr , Cu і Ni . Біомаса, що отримується в якості побічного продукту ферментативних процесів, має великий потенціал для впровадження економічної системи вилучення металу [99].

Кінетика, рівновага і термодинаміка біосорбції Cu (II), Cd (II) і Pb (II) на порошок кори *Acacia leucoserphala* з водного розчину досліджувалися в різних експериментальних умовах.

Оптимальна адсорбція Cu (II), Cd (II) і Pb (II) мала місце при значеннях рН 6,0, 5,0 і 4,0 відповідно. Крім того, біосорбент характеризували за допомогою інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) і скануючої електронної мікроскопії (SEM).

Був зроблений висновок, що порошок кори *A. leucoserphala* можна використовувати в якості ефективного, дешевого і екологічно чистого біосорбенту для видалення іонів Cu (II), Cd (II) і Pb (II) з водного розчину [100].

У роботі [101] хімічно модифікована апельсинова шкірка показала

значно більш високу здатність поглинання металу в порівнянні з початковою апельсиновою шкіркою (ОП).

Десорбцію металів і регенерацію біосорбенту здійснювали одночасно шляхом кислотного елюювання.

Навіть після чотирьох циклів адсорбційного елюювання адсорбційна ємність була повністю відновлена, а ефективність адсорбції металу підтримувалася на рівні близько 90%.

1.4 Екстракція

Досліджена екстракція іонів важких металів з водних розчинів в двофазній системі ізоаміловий спирт-водний розчин-гумінові кислоти. Вивчення процесів комплексоутворення при метал-гуматній взаємодії розрахунковими методами (Асмуса і зсуву рівноваги) показало, що відбувається утворення комплексів складу $[Me(II)]:[МСЦ] = 1:1$, де МСЦ – металзв'язуючі центри в гуміновій кислоті [102].

1.5 Мембранні методи

Мембрани можна розглядати як напівпроникні середовища: вони пропускають воду, але не пропускають, точніше, гірше пропускають деякі домішки. З точки зору технологічних можливостей розрізняють мембрани для ультрафільтрації, нанофільтрації та зворотного осмосу. У цьому ряду розмір пор зменшується, а робочий тиск зростає.

Ультрафільтраційні мембрани мають найбільш великі пори діаметром від 1 до 0,05 мікрон ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$) і працюють зазвичай при тисках 2 – 5 бар. Вони застосовуються, наприклад, для доочищення питної водопровідної води від колоїдних і високомолекулярних забруднень, якщо не потрібне коригування її сольового складу.

Нанофільтраційні елементи (пори 5 – 50 нм, або 0,05 – 0,005 мкм) використовують для пом'якшення води з підвищеною жорсткістю, для видалення іонів важких металів та хлороорганіки. Одновалентні іони, такі як

Na, K, Cl, NO₃ затримуються слабо – в середньому не більше 10 – 30%. Робочий тиск нанофільтрації зазвичай не перевищує 5 – 7 бар [103].

Зворотньоосмотичні мембрани мають пори діаметром менше 10 нанометрів (менше 0,01 мкм), працюють при тисках до 100 бар і дозволяють здійснювати глибоке знесолення, або демінералізацію. Зворотний осмос застосовують для отримання надчистої води для виробничих потреб, а також для опріснення морської і солонуватих підземних вод, причому ступінь знесолення (селективність) становить зазвичай не менше 92 – 97%.

Висока якість води обумовлена особливими властивостями мембран, такими як:

1. Висока селективність, або, іншими словами, здатність до поділу відмінних за властивостями речовин. Перегородка напівпроникності і пропускає крізь себе лише воду, повністю звільнену від сторонніх домішок. Останні скупчуються по інший бік мембран.

2. Сплав, з якого відлили перегородки, відрізняється особливою міцністю і стійкістю до хімічних впливів.

3. Мембрана однаково ефективно і в повному обсязі виконує покладені функції протягом усього періоду використання. Перевага методу в тому, що домішки металів не осідають на фільтруючій поверхні і не забивають її пори, а різними способами видаляються з мембрани.

У роботі [104] було розглянуто очищення штучних зразків стічної води від заліза (Fe) і хрому Cr (VI), які відносяться до 3 класу небезпеки (небезпечні). Гранично-допустима концентрація хрому загального (Cr) в питній воді не повинна перевищувати 0,05 мг / дм³, а заліза загального (Fe) - 0,2 мг/дм³ [105].

Очищення штучних зразків стічної води від хрому Cr (VI) проводилась методами ультрафільтрації, адсорбції та іонного обміну, тоді як очищення від заліза (Fe) проводилась методом ультрафільтрації.

Метод мембранного поділу, а саме ультрафільтрація, є простим і енергозберігаючим. Метод полягає в пропусненні розчину під тиском через

напівпроникну мембрану. Внаслідок чого над мембраною утворюється концентрат, що містить важкі метали, а під мембраною – очищений розчин (перміат).

Робота з очищення штучних зразків стічної води від заліза (Fe) і хрому Cr (VI) проводилася на мембранній установці типу УСФ-293. У процесі роботи використовувалися зворотньоосмотичні ацетатцелюлозні мембрани типу МГА-90, МРА-100 з анізотропною структурою. В результаті мембранного поділу був отриманий перміат стічних вод, що містить незначну концентрацію заліза (Fe) і хрому Cr (VI).

В результаті проведеної роботи встановлено, що найкраща очистка стічних вод методом ультрафільтрації від хрому Cr (VI) проходила при пропущенні розчину під тиском 3,5 МПа, ступінь очищення при цьому склала 99,97.

1.6 Електроліз

Електроліз – процес впливу на складні хімічні елементи електричним струмом, з метою їх розкладу на більш прості. В очищенні стічних вод електроліз реалізується наступним чином: стічна вода надходить у ємність, частіше, проточного типу, по краях якої на певну глибину занурені електроди – анод, позитивно заряджений, і катод, негативно заряджений.

Стічна вода виступає в ролі провідника між електродами, в результаті чого позитивно заряджені частинки рухаються до катода, а негативно – до анода. Важкі метали виділяють зі стічної води електролізом коли їх концентрації невеликі, і немає необхідності їх повторного застосування, так як всі відокремлені метали залишаються на електроді, і відокремити їх від нього вже неможливо. До недоліків електролізу відносять високе енергоспоживання, необхідність заміни електродів. Термін служби електродів залежить від складу води, що очищається, місцевих умов. Електроди виготовляються з графіту, марганцю, нержавіючої сталі, діоксиду свинцю, молібдену [106].

Висновки до розділу 1

1. Виходячи з огляду наукових робіт за останні роки було проаналізовано основні методи очистки природних та стічних вод від важких металів. Одними з основних методів є: іонний обмін, сорбція, адсорбція, біосорбція, екстракція та мембранні методи.

2. Досліджено, що одним із найбільш ефективних методів для очистки водних розчинів від важких металів є іонний обмін. Основні перевагами методу є:

- максимальна якість пом'якшення та очищення води
- простота експлуатації
- іонообмінні пом'якшувачі води здатні знижувати не тільки рівень жорсткості, але й покращувати якість води.

До недоліків методу можна віднести наступні:

- значні витрати на регулярне відновлення хімічних реагентів
- необхідність утилізації використаних реагентів.
- низький показник гідрофільності

3. Визначено, що для очищення природних та стічних вод від важких металів доцільно використовувати метод іонного обміну.

РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Об'єкти дослідження

2.1.1 Водні середовища

В якості модельних розчинів використовувалися розчини сульфату міді та нітрату свинцю в дистильованій та водопровідній воді. Характеристики модельних розчинів представлені в табл. 2.1 – 2.2.

Таблиця 2.1 – Характеристики модельних розчинів сульфату міді

Показник	Модельний розчин				
	M1	M2	M3	M4	M5
Cu^{2+} , мг/дм ³	10,0	2,0	30,0	1,0	800,0
Ж, мг-екв/дм ³	5,2	4,8 – 5,2	4,8 – 5,2	4,8 – 5,2	4,4
Л, мг-екв/дм ³	4,4	4,7 – 4,9	4,7 – 4,9	4,7 – 4,9	4,2
Cl^- , мг-екв/дм ³	48	37 – 50	37 – 50	37 – 50	37
SO_4^{2-} , мг-екв/дм ³	50	47 – 50	47 – 50	47 – 50	47
pH, од	7,10	7,81 – 7,86	7,81 – 7,86	7,81 – 7,86	7,37

Таблиця 2.2 – Характеристики модельних розчинів нітрату свинцю

Показник	Модельний розчин						
	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Pb^{2+} , мкг/дм ³	0,111	0,340	214,5	0,026	111,0	2,50	1,10
Ж, мг-екв/дм ³	-	-	-	-	-	-	4,32
pH, од	2,03	2,16	2,22	2,15	2,03	4,24	5,57

2.1.2 Іонообмінні матеріали та реагенти

Процеси вилучення іонів важких металів проводили з використанням слабокислотного катіоніту Dowex Mac-3 та сильнокислотного катіоніту КУ-2-8 іонообмінним методом.

Сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 має структуру гелю та містить тільки один вид іонообмінних груп – сульфогрупу. Катіоніт отримують

сульфуванням гранульованого сополімеру стиролу з 8%-ним дивінілбензолом.

При дослідженні вилучення іонів важких металів та іонів жорсткості з води іонообмінним методом використовували слабокислотний катіоніт Dowex MAC-3. Матриця слабокислотного іоніту марки Dowex MAC-3 являє собою макропористий поліакрил, функціональні групи - карбоксильні. Іоніт знаходиться в H^+ -формі. Слабокислотний катіоніт Dowex MAC-3 має високу обмінну ємність, прекрасну регенераційну ефективність, дуже хорошу осмотичну стабільність, високу хімічну та фізичну стабільність. Повна обмінна ємність (в H^+ -формі) 3,8 г-екв/дм³. Випускається у продаж у вигляді дрібнозернистого непрозорого білого кольору іоніту.

Для регенерації іонітів використовували розчини 2 М та 4М соляної кислоти та 10%-й розчин хлориду натрію.

2.2. Методи дослідження

2.2.1 Методи контролю процесів очищення води та модельних розчинів

Визначення іонів жорсткості

Загальну жорсткість води визначають комплексометричним методом, який заснований на властивості трилону Б зв'язувати іони кальцію і магнію в комплексні з'єднання, оптимальною умовою утворення яких є $pH = 8 - 10$. У даному методі аналізовану воду підлужують амонійною буферною сумішшю і титрують розчином комплексона (III) [107]. В якості індикатора застосовується зазвичай еріохром чорний Т.

Приготування індикатора

Еріохром чорний Т, використовують або в розчині, або (за нестійкості розчину) в твердому вигляді. У останньому випадку, індикатор змішують у співвідношенні 1:200 з яким-небудь індеферентним «наповнювачем», наприклад, NaCl або KCl. Суміш ретельно розтирають в ступці, перед титруванням вносять до розчину близько 20 – 30 міліграм цієї суміші.

Приготування розчину комплексона (III)

Застосовують різні концентрації робочого титрованого розчину комплексона (III): 0,1Н, 0,05Н і 0,01Н. Молекулярна маса комплексона (III) рівна 372,2, а грам – еквівалент його – 186,1 г. Отже, для приготування 1 дм³ 0,1Н розчину потрібно узяти 18,6 г, а 1 дм³ 0,05 Н розчину – 9,3 г комплексона (III). Титр отриманого розчину перевіряють по розчину солі кальцію або магнію точної концентрації.

Приготування амонійної буферної суміші

Для її приготування до 100 см³ 20 % розчину NH₄Cl додають 100 см³ 20% NH₄OH і доводять суміш дистильованою водою до 1 дм³.

Хід визначення:

Відібрану пробу розбавляють приблизно до 100 см³ дистильованою водою, додають 5 см³ амонійної буферної суміші. Додавши з кінчика шпателя 20 – 30 мг еріохрома чорного Т і перемішавши його до розчинення, відтитровують розчин робочим розчином трилону Б до переходу винно – червоного забарвлення в синє.

$$Ж_{заг.} = \frac{V_1 \cdot C_1 \cdot 1000}{V_2}, \text{ мг-екв/дм}^3 \quad (2.1)$$

де V₁ - об'єм 0,1 Н розчину трилону Б, використаний на титрування, см³;

V₂ - об'єм проби води, взятої для аналізу, см³;

C₁ - концентрація розчину трилону Б;

1000 - коефіцієнт перерахунку в мг-екв /дм³.

Методика визначення вмісту кальцію

Для цього спочатку титрують одну порцію розчину так, як описано вище, а потім в іншій порції розчину відтитровують тільки Ca²⁺, застосовуючи як індикатор, мурексид – амонійну сіль пурпурної кислоти, яка при рН > 9 забарвлена в синьо – фіолетовий колір, а при рН < 9 – в червоно – фіолетовий. Колір комплексів мурексидів з металами червоний і жовтий, тому з мурексидом титрують в лужному середовищі [107].

Для визначення Ca^{2+} , до 10 см^3 досліджуваного розчину додають 6 – 8 мл 2 Н розчину NaOH , суху суміш мурексиду з NaCl (розчин повинен мати рожевий колір) і титрують розчином комплексона (III) до переходу забарвлення у фіолетово – бузковий колір.

Вміст кальцію розраховують за формулою:

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{V_1 \cdot C_1 \cdot 1000}{V_2}, \text{ мг-екв/дм}^3 \quad (2.2)$$

де V_1 - об'єм 0,1 Н розчину трилону Б, використаний на титрування, см^3 ;

V_2 - об'єм проби води, взятої для аналізу, см^3 ;

C_1 - концентрація розчину трилону Б;

1000 - коефіцієнт перерахунку в мг-екв /дм³.

За різницею між загальною жорсткістю і вмістом кальцію можна розрахувати вміст магнію.

Визначення загальної лужності

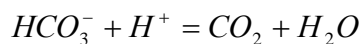
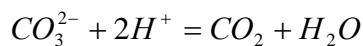
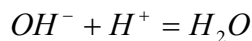
Загальну лужність визначають титруванням досліджуваної проби розчином соляної чи сірчаної кислоти до переходу забарвлення індикатора метилового оранжевого [108].

Титрування можна проводити без індикатора контролюючи зниження рН розчину, закінчується титрування при $\text{pH} = 4,5$.

Загальна лужність води обумовлена присутністю в ній іонів OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

Іони OH^- та CO_3^{2-} титруються соляною кислотою у присутності індикатора фенолфталеїну (при $\text{pH} = 8,3$) і характеризують лужність води по фенолфталеїну. Іони HCO_3^- титруються соляною кислотою у присутності індикатора метилового оранжевого (при $\text{pH} = 3,6$).

При титруванні мають місце такі реакції з гідроксильними, карбонатними і гідрокарбонатними іонами:



(2.3)

Якщо лужність по фенолфталеїну рівна нулю, то загальна лужність обумовлена тільки присутністю гідрокарбонатів (HCO_3^{-}).

Хід визначення:

До 100 см³ досліджуваної води в конічну колбу на 250 см³, додають 2 - 3 краплі фенолфталеїну. Якщо з'явиться забарвлення, воду титрують 0,1 М розчином соляної кислоти до знебарвлення. Потім в цю ж колбу додають 2 - 3 краплі розчину метилового оранжевого і продовжують титрування 0,1 М розчином соляної кислоти до переходу забарвлення з жовтого в рожеве. Записують об'єм 0,1 М розчину соляної кислоти витраченою на титрування з фенолфталеїном і загальний об'єм 0,1 М розчину соляної кислоти, використаної на все титрування.

Загальну лужність води в мг-екв/дм³ обчислюють за формулою:

$$L_{\text{заг}} = \frac{V_1 \cdot C_1 \cdot 1000}{V_2}, \quad (2.4)$$

де V_1 - загальний об'єм розчину соляної кислоти, використаний на титрування досліджуваної води, см³;

V_2 – об'єм проби, см³;

C_1 – концентрація розчину соляної кислоти.

Приготування індикатора фенолфталеїна

Інтервал переходу забарвлення при рН 8,2 – 10. 1 г індикатора розчинити в 100 см³ 95 % етанолу.

Приготування індикатора метилового оранжевого

Інтервал переходу забарвлення при рН 3,0 – 4,4. Зміна забарвлення від червоного до помаранчево – жовтого. 0,1 г індикатора розчиняють в 80 см³ гарячої води, по охолодженні доводять об'єм розчину до 100 см³.

Визначення загальної кислотності

До 100 см³ досліджуваної води в конічну колбу на 250 см³, додають 2 – 3 краплі метилового оранжевого. Воду титрують 0,1 М розчином NaOH до зміни кольору з червоного на солом'яно жовтий [108].

Загальну кислотність води в мг-екв/дм³ обчислюють за формулою:

$$K_{\text{заг}} = \frac{V_1 \cdot C_1 \cdot 1000}{V_2}, \quad (2.5)$$

де V_1 - об'єм розчину NaOH, використаний на титрування досліджуваної води, см³;

V_2 – об'єм проби, см³;

C_1 – концентрація розчину NaOH.

Колориметричне визначення масової концентрації міді з діетилдітіокарбаматом натрію

Суть методу

Метод заснований на взаємодії іонів двухвалентної міді з діетилдітіокарбаматом натрію з утворенням діетилдітіокарбамату міді, пофарбованого в жовто-коричневий колір. Діетилдітіокарбамінатний метод набагато більш чутливий, і його застосовують для визначення декількох мікрограмів міді [109]. У розведених розчинах діетилдітіокарбамат міді утворює колоїдні розчини, для більшої стійкості яких додають розчин желатину. Для усунення заважаючого впливу заліза і жорсткості води додають розчин сегнетової солі.

Приготування розчину калію-натрію виннокислого (сегнетової солі)

50 г сегнетової солі $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ розчиняють в 50 см³ дистильованої води. У досліджувану пробу додають 1 см³ розчину сегнетової солі.

Для визначення міді використовують фотоелектроколориметри різних марок.

Реактиви:

1) HCl, 1: 9;

2) Трилон Б, 5% -й розчин;

3) діетилдітіокарбамат натрію 0,1%. Розчинити наважку в невеликій кількості води. Профільтрувати і довести до необхідного обсягу. Зберігати розчин в склянці з темного скла, розчин стійкий близько місяця.

4) Желатин, 0,5% -й розчин.

5) Стандартний розчин $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

0,1965 г перекристалізованого і висушеного в ексикаторі розчинити в 0,5 л води. Термін зберігання розчину - 3 місяці.

Хід визначення

Використовувати колби на 50 мл. Пробу для визначення брати в кількості 5 або 10 мл, в залежності від передбачуваної кількості міді в пробі. Визначення проводити у порядку, вказаному у табл. 2.2.1.1.

Таблиця 2.3 – Послідовність визначення іонів міді

№ п/п	Реактиви	Контрольна проба	Досліджувана проба
1	Соляна кислота (1:9), мл	5	5
2	Желатин, 0,5 %-й розчин, мл	10	10
3	Трилон Б, 5%-й розчин, мл	2	2
4	Діетилдітіокарбамат натрію 0,1 % р-н, мл	5	5

Довести до 50 мл. Колориметрувати негайно. Зелений світлофільтр, кювета 50 мм.

Розрахунок:

$$X = \frac{C \times 1000}{x} \text{ (мг/л)}, \quad (2.6)$$

де, С - концентрація речовини, знайдена за калібрувальним графіком;

х - обсяг проби, взятий на дослідження.

Всі реактиви вводити дуже обережно, щоб уникнути спінювання.

Побудова калібрувального графіка

Основний стандартний розчин розбавити в 10 разів. Робочий розчин містить в 1 мл 0,01 мг Cu. У колбу об'ємом 50 мл помістити 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 мл робочого розчину, що відповідає вмісту міді: 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 мг в 1 мл. Далі додаємо реактиви в певній послідовності, дивитися пункти 1 - 4.

Вимірювання концентрації іонів свинцю

Концентрацію іонів свинцю визначали методом інверсійної хронопотенціометрії за методикою, описаною в роботі [110]. Даний метод аналізу забезпечував точність визначення міді та свинцю на рівні 10^{-6} мг/дм³ (10^{-3} мкг/дм³).

2.2.2. Визначення важких металів у водних екосистемах методом інверсійної хронопотенціометрії

З точки зору того, що вода природних джерел є електролітом, для визначення її якості найбільш перспективним стало використання електрохімічних методів аналізу. Ці методи характеризуються високою чутливістю, вибірковістю, здатністю фіксувати широкий спектр хімічних елементів у різних матрицях. Один з них – метод інверсійної хронопотенціометрії (ІХП), який широко використовується в практиці лабораторних вимірювань в Україні.

Основні положення теорії інверсійної хронопотенціометрії

Принцип методу ІХП полягає у вимірі часу розчинення Me^{n+} з поверхні індикаторного електрода, який був попередньо сконцентрований на ньому при електролізі. У загальному вигляді процес електрохімічної інверсії описується схемою



де φ_k , φ_i - відповідно потенціали концентрування та інверсії.

На основі аналізу теорії Нернста в роботах отримано рівняння, що зв'язує час інверсії τ_i з концентрацією іонів металу $C_{Me^{n+}}$, які визначаються в

розчині при заданому потенціалі інверсії φ_i і часу електролітичного концентрування τ_k :

$$\tau_i = \frac{nFDSRC_{Me}}{\varphi_i \delta} \cdot \tau_k, \quad (2.8)$$

де n – валентність металу; F – число Фарадея; D – коефіцієнт дифузії Me^{n+} в розчині; S – поверхня індикаторного електрода; R – опір в електричній схемі інверсії; δ – товщина подвійного електричного шару.

При однакових умовах проведення експерименту ряд параметрів в рівнянні (12) є незмінним і їх можна представити як

$$\frac{nFDSR}{\varphi_i \delta} = \text{const} = K. \quad (2.9)$$

У цьому випадку рівняння (12) спрощується:

$$\tau_i = K \cdot C_{Me} \cdot \tau_k. \quad (2.10)$$

Таким чином, час інверсії прямо пропорційний концентрації іонів, які визначаються в розчині. Для вимірювання τ_i складається електрохімічний ланцюг, в якому передбачено проведення електролізу з наступною інверсією. Час інверсії залежить також від величини каліброваного опору, який включено в ланцюг окислення. Якщо опір ланцюга невеликий, процес розчинення відбувається дуже швидко і потенціал миттєво падає до нуля. Але якщо калібрований опір становить $100 \div 150$ кОм, то потенціал φ_k знижується до значення φ_i і залишається постійним протягом часу, при якому на індикаторному електроді знаходиться накопичений метал. На відміну від інших електрохімічних прийомів, метод ІХП має високу захищеність від перешкод за рахунок більших значень опору. Він практично не чутливий до ємнісних струмів, що дає можливість використання різних індикаторних електродів (ртутні плівкові електроди, срібло, золото та ін.) і спрощує конструкцію приладу.

Після закінчення інверсії потенціал ϕ_i знижується до нуля або до будь-якого заданого значення потенціалу розчинення металу ϕ_r . Час, протягом якого ϕ_r зберігає постійне значення, пропорційний концентрації металу на індикаторному електроді, а при стандартизованих умовах концентрування - прямо пропорційний концентрації Me^{n+} в розчині.

Можливість встановлювати ϕ_r дозволяє зменшити електрорушійну силу розчинення металу, що призводить до збільшення часу інверсії і підвищення чутливості методу ІХП. Як правило, таке значення ϕ_r задають при визначенні низьких концентрацій металів.

При реалізації методу ІХП використовують двухелектродну електрохімічну комірку (індикаторний та порівняльний електроди, хімічний штатив для закріплення електродів, електролізер з пробєю і перемішувальним елементом, магнітна мішалка), блок управління і комп'ютер. За допомогою спеціально розробленої комп'ютерної програми в блоці управління формується необхідний потенціал, який подається на електроди, регулюється робота магнітної мішалки, зчитуються і передаються на комп'ютер дані інверсії для розрахунку концентрації елементів.

Весь процес вимірювання концентрації важких металів автоматизований на комп'ютері. Для вимірювання концентрації Pb і Cu використовують фоновий розчин 2М HCl, а для Zn і Cd – 1М аміачний буфер. У випадку, якщо вміст елемента в електролізері вище верхньої межі діапазону визначення, то таку пробу розбавляють фоновим розчином до необхідного рівня концентрації.

Як правило, визначення концентрації важких металів в пробі виконують для кожного елемента окремо. Це викликано різним рівнем ГДК елементів в об'єктах довкілля (різним значенням τ_k при вимірюванні часу інверсії) і використанням багатьох фонових розчинів.

За отриманими значеннями потенціалів інверсії автоматично будується крива розчинності або хронопотенціограма інверсії. Хронопотенціограма є функцією потенціалу інверсії в часі $\phi(\tau)$.

На основі розробленого методу ІХП спільно з ТОВ "Міріада" (м.Київ) та Міжнародним науково-навчальним центром інформаційних технологій і систем НАН України сконструйований і розроблений прилад М-ХА1000-5, загальний вигляд якого представлений на рис 2.2.3.1.



Рис. 3.1 Загальний вигляд аналізатора М-ХА1000-5

Аналізатор М-ХА1000-5 – повнофункціональний прилад, який призначений для комплексного аналізу низьких і наднизьких концентрацій електрохімічно активних речовин в рідких середовищах на твердих електродах з використанням методу ІХП.

Аналізатор внесений до Державного реєстру України засобів вимірювань (№ В 2551-07) і має дозвіл Головного лікаря МОЗ України на визначення важких металів в продуктах харчування (лист 5.08.07 / 344 від 23.08.95). Прилад випускається серійно згідно ТУ У13694790.002-95.

Більше 200 аналізаторів М-ХА1000-5 експлуатуються в лабораторіях системи служби СЕС МОЗ України, екологічного контролю, санітарно-ветеринарної експертизи і лабораторіях контролю харчових продуктів.

Чутливість даного приладу для Pb, Cu, Zn, Cd становить $0,001 \text{ мкг} / \text{см}^3$, а абсолютна похибка - $\pm 20\%$.

2.2.3. Іонообмінне вилучення іонів важких металів

Для вивчення процесів сорбції в динамічних умовах через колонку, заповнену 10 – 20 см³ катіоніту в Н⁺, або Na⁺-формах пропускали модельні розчини сульфату міді та нітрату свинцю в дистильованій та водопровідній воді м. Києва. Концентрація міді в модельних розчинах становила від 1 до 800 мг/дм³, нітрату свинцю – від 0,026 до 214,5 мкг/дм³, а концентрація іонів жорсткості становила 4,8 – 5,2 мг-екв/дм³. Витрата модельного розчину – 10 – 15 см³/хв. Для визначення концентрації іонів відбирали проби об'ємом 100-500 см³. Для переведення катіоніту в Na⁺-форму використовували 5%-й розчин гідроксиду натрію.

Регенерацію катіонітів проводили 2М та 4М розчинами соляної кислоти в концентраціях 1,9 та 3,6 % мг/дм³ та 10% розчином хлориду натрію. Витрата регенераційного розчину – 1 – 2 см³/хв.

Концентрацію іонів міді визначали методом фотометрії та полярографії, а іонів свинцю визначали методом полярографії. Концентрацію іонів жорсткості в регенераційному розчині визначали методом трилонометрії з індикатором еріохромом чорним Т.

Повну обмінну динамічну ємність (ПОДЕ) іоніту визначали:

$$\text{ПОДЕ} = \frac{\sum (C_{\text{поч}} - C_i) \cdot V_n}{V_i}, \text{ мг-екв/дм}^3 \quad (2.11)$$

де $C_{\text{поч}}$ – початкова концентрація іонів в розчині, мг-екв/дм³;

C_i – концентрація іонів в i -ій пробі після сорбції, мг-екв/дм³;

V_n – об'єм проби, дм³;

V_i – об'єм іоніту, дм³.

Ступінь регенерації іоніту визначали:

$$Z = \frac{m_{\text{д.і.}}}{m_{\text{с.і.}}} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

де $m_{\text{д.і.}}$ – маса десорбованих іонів, мг-екв;

$m_{\text{с.і.}}$ – маса сорбованих іонів, мг-екв;

$$Z_1 = \frac{m_{\text{д.с.и.}}^1}{m_{\text{с.и.}}} \times 100\% \quad (2.13)$$

$$Z_2 = \frac{m_{\text{д.с.и.}}^1 + m_{\text{д.с.и.}}^2}{m_{\text{с.и.}}} \times 100\% \quad (2.14)$$

$$Z_n = \frac{m_{\text{д.с.и.}}^n}{m_{\text{с.и.}}} \times 100\% \quad (2.15)$$

Результати по іонообмінному вилученні іонів міді, свинцю та іонів жорсткості з водних розчинів приведені в таблицях 2.4 – 2.37.

Таблиця 2.4 – Залежність ефективності сорбції розчину ($J = 5,2$ мг-екв/дм³, C (Cu^{2+}) = 10 мг/дм³, $L = 4,4$ мг-екв/дм³) на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 20$ см³) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см ³	$J_{\text{заг.}}$, мг-екв/дм ³	L , мг-екв/дм ³	$m_{\text{с.и.}}(J_{\text{заг.}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм ³	$m_{\text{с.и.}}(\text{Cu}^{2+})$, мг
0	0	0	0	0	0	0
1	100	0,25	5,6	0,495	1,2	0,88
2	100	0,45	7,0	0,475	2,0	0,8
3	100	0,3	7,3	0,49	1,85	0,815
4	100	0,3	7,5	0,49	1,35	0,865
5	100	0,3	7,5	0,49	2,35	0,765
6	100	0,24	7,5	0,496	1,5	0,85
7	100	0,24	7,3	0,496	1,6	0,84
8	100	0,24	6,7	0,496	1,35	0,865
9	100	0,24	6,3	0,496	1,1	0,89
10	100	0,5	6,4	0,47	3,85	0,615

$$\text{ПОЄ}_i. (\text{Ж}_{\text{заг}}) = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 4,894 / 0,02 = 244,7 \text{ мг-екв/дм}^3 = 0,244 \text{ (г-екв/дм}^3\text{)}$$

$$\text{ПОЄ}_i. (\text{Cu}^{2+}) = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 8,245 / 0,02 = 412,3 \text{ мг/дм}^3 = 0,412 \text{ (г/дм}^3\text{)}$$

Таблиця 2.5 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму НСІ концентрацією 5% ($K = 1520 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}, \text{ см}^3$	$\text{Ж}_{\text{заг}}, \text{ мг-екв/дм}^3$	$m_{\text{д.і}} (\text{Ж}_{\text{заг}}), \text{ мг-екв}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{ мг/дм}^3$	$m_{\text{д.і}} (\text{Cu}^{2+}), \text{ мг}$
0	0	0	0	0	0
1	20	0,67	0,013	1,08	0,0216
2	40	10,4	0,21	3,7	0,074
3	60	21,5	0,43	14,5	0,29
4	80	31	0,62	350	7,0
5	100	40	0,8	15,4	0,31
6	120	16,7	0,33	4,4	0,088
7	140	12	0,24	-	-
8	160	12	0,24	-	-
9	180	12	0,24	-	-
10	200	12	0,24	-	-

$$Z (\text{Ж}_{\text{заг}}) = \frac{3,4}{4,894} \times 100\% = 69,5\%$$

$$Z (\text{Cu}^{2+}) = \frac{7,7836}{8,245} \times 100\% = 94,4\%$$

Таблиця 2.6 – Залежність ефективності сорбції розчину ($\text{Ж} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $C (\text{Cu}^{2+}) = 2 \text{ мг /дм}^3$) на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}, \text{ см}^3$	$\text{Ж}_{\text{заг}}, \text{ мг-екв/дм}^3$	pH	$m_{\text{с.і}} (\text{Ж}_{\text{заг}}), \text{ мг-екв}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{ мг/дм}^3$	$m_{\text{с.і}} (\text{Cu}^{2+}), \text{ мг}$
1	2	3	4	5	6	7

Продовження таблиці 2.6

1	2	3	4	5	6	7
1	500	0,08	9,97	2,36	0	1
2	500	0,08	9,96	2,36	0	1
3	500	0,08	9,62	2,36	0	1
4	500	0,08	9,68	2,36	0	1
5	500	0,08	9,6	2,36	0	1
6	500	0,12	9,3	2,34	0,35	0,83
7	500	0,12	9,39	2,34	0,35	0,83
8	500	0,12	9,4	2,34	0	1
9	500	0,12	9,0	2,34	0	1
10	500	0,12	8,75	2,34	0	1
11	500	0,12	8,68	2,34	0	1
12	500	0,12	8,87	2,34	0	1
13	500	0,12	8,66	2,34	0	1
14	500	0,12	8,56	2,34	0	1
15	500	0,12	8,84	2,34	0	1
16	500	0,12	8,3	2,34	0	1
17	500	0,12	8,8	2,34	0	1
18	500	0,2	8,48	2,3	0,4	0,8
19	500	0,2	8,74	2,3	0,4	0,8
20	500	0,2	8,9	2,3	0,4	0,8

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 46,78 \text{ (мг-екв)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 46,78 / 0,02 = 2339 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 2,339 \text{ (г-екв/дм}^3\text{)}$$

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 19,05 \text{ (мг)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 19,05 / 0,02 = 952,5 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 0,953 \text{ (г-}$$

екв/дм³)

Таблиця 2.7 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ (К = 1900 мг-екв/дм³) через іоніт Dowex MAC – 3 (V_i = 20 см³)

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Ж _{заг.} , мг-екв/дм ³	m _{д.і} (Ж _{заг.}), мг-екв	Cu ²⁺ , мг/дм ³	m _{д.і} (Cu ²⁺), мг
0	0	0	0	0	0
1	20	85	1,7	0,9	0,018
2	40	750	15	27,0	0,54
3	60	1000	20	350	7,0
4	80	355	7,1	320	6,4
5	100	55	1.1	8,0	0,16
6	120	35	0,7	1,6	0,032
7	140	24	0,48	0,8	0,016
8	160	15	0,3	0,6	0,012
9	180	10	0,2	0,4	0,008
10	200	6	0,12	0,2	0,004

$\sum m_{\text{десорб.іон}}(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 46,7 \text{ (мг-екв)};$

$Z(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 99,8 \%$

$\sum m_{\text{десорб.іон}}(\text{Cu}^{2+}) = 14,2 \text{ (мг)};$

$Z(\text{Cu}^{2+}) = 74,5 \%$

Таблиця 2.8 – Залежність ефективності сорбції розчину (Ж = 4,8 мг-екв/дм³, С (Cu²⁺) = 2 мг/дм³) на сильнокислотному катіоніті КУ 2-8 в Na⁺ формі (V_i = 20 см³) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Ж _{заг.} , мг-екв/дм ³	pH	m _{с.і} (Ж _{заг.}), мг-екв	Cu ²⁺ , мг/дм ³	m _{с.і} (Cu ²⁺), мг
1	2	3	4	5	6	7

Продовження таблиці 2.8

1	2	3	4	5	6	7
1	500	0,08	9,21	2,36	0	1
2	500	0,08	8,54	2,36	0	1
3	500	0,12	8,34	2,34	0	1
4	500	0,12	8,17	2,34	0	1
5	500	0,12	8,73	2,34	0	1
6	500	0,12	7,98	2,34	0,35	0,83
7	500	0,12	8,29	2,34	0	1
8	500	0,12	8,16	2,34	0	1
9	500	0,12	7,98	2,34	0	1
10	500	0,12	8,22	2,34	0	1
11	500	0,12	8,2	2,34	0	1
12	500	0,12	8,02	2,34	0	1
13	500	0,12	8,31	2,34	0	1
14	500	0,12	8,21	2,34	0	1
15	500	0,12	7,62	2,34	0	1
16	500	0,4	7,92	2,2	0,5	0,75
17	500	0,56	8,0	2,12	0,54	0,73
18	500	1,0	8,20	1,9	0,44	0,78
19	500	1,68	8,30	1,56	1,5	0,25
20	500	1,68	8,21	1,56	1,5	0,25

$$\sum m_{\text{сорб.іон}}(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 44,48 \text{ (мг-екв)}$$

$$\text{ПОС}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 44,48 / 0,02 = 2224 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 2,224 \text{ (г-екв/ дм}^3\text{)}$$

$$\sum m_{\text{сорб.іон}}(\text{Cu}^{2+}) = 17,59 \text{ (мг)}$$

$$\text{ПОС}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 19,05 / 0,02 = 952,5 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 0,953 \text{ (г-екв/ дм}^3\text{)}$$

Таблиця 2.9 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ ($K = 1900$ мг-екв/дм³) через іоніт КУ 2-8 ($V_i = 20$ см³)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см ³	$J_{\text{заг}}$, мг-екв/дм ³	$m_{\text{д.і}}(J_{\text{заг}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм ³	$m_{\text{д.і}}(\text{Cu}^{2+})$, мг
0	0	0	0	0	0
1	20	700	14	475	9,5
2	40	640	12,8	365	7,3
3	60	316,7	6,33	96,3	1,926
4	80	210	4,2	38,5	0,77
5	100	120	2,4	14,3	0,286
6	120	80	1,6	8,0	0,16
7	140	60	1,2	4,0	0,08
8	160	45	0,9	2,0	0,04
9	180	35	0,7	1,05	0,021
10	200	15	0,3	0	0

$$\sum m_{\text{десорб.іон}}(J_{\text{заг}}) = 44,43 \text{ (мг-екв);}$$

$$Z(J_{\text{заг}}) = 99,8 \%$$

$$\sum m_{\text{десорб.іон}}(\text{Cu}^{2+}) = 20,1 \text{ (мг);}$$

$$Z(\text{Cu}^{2+}) = 100\%$$

Таблиця 2.10 – Залежність ефективності сорбції розчину ($J = 4,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cu}^{2+}) = 30$ мг/дм³) на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 20$ см³) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см ³	$J_{\text{заг}}$, мг-екв/дм ³	$m_{\text{с.і}}(J_{\text{заг}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм ³	$m_{\text{с.і}}(\text{Cu}^{2+})$, мг	pH
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0

Продовження 2.10

1	2	3	4	5	6	7
1	200	0,16	0,928	1,45	5,71	8,7
2	200	0,16	0,928	2,0	5,6	8,8
3	200	0,16	0,928	1,7	5,66	8,95
4	200	0,16	0,928	0,69	5,86	9,3
5	200	0,24	0,912	0,64	5,87	8,9

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 4,624 \text{ (мг-екв)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 4,624 / 0,02 = 231,2 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 0,231 \text{ (г-екв/ дм}^3\text{)}$$

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 28,7 \text{ (мг)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 28,7 / 0,02 = 1435 \text{ мг/ дм}^3 = 1,435 \text{ (г / дм}^3\text{)}$$

Таблиця 2.11 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму HCl концентрацією 5% ($K = 1520 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р-}}$, см ³	$\text{Ж}_{\text{заг}}$, мг-екв/дм ³	$m_{\text{д.і}} (\text{Ж}_{\text{заг}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм ³	$m_{\text{д.і}} (\text{Cu}^{2+})$, мг
0	0	0	0	0	0
1	20	0,4	0,008	0,4	0,008
2	40	0,8	0,016	0,89	0,018
3	60	3,3	0,066	0,89	0,018
4	80	80	1,6	495	9,9
5	100	128	2,56	845	16,9
6	120	10,0	0,2	11,9	0,24
7	140	5,0	0,1	8,0	0,16
8	160	2,0	0,04	2,1	0,042
9	180	0,5	0,01	-	-

$$\sum m_{\text{десорб.іон}} (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 4,6 \text{ (мг-екв)};$$

$$Z (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 99,5 \%$$

$$\sum m_{\text{десорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 27,3 \text{ (мг)};$$

$$Z (\text{Cu}^{2+}) = 95,1 \%$$

Таблиця 2.12 – Залежність ефективності сорбції розчину ($\text{Ж} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{C} (\text{Cu}^{2+}) = 30 \text{ мг/дм}^3$) на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$ см^3	$\text{Ж}_{\text{заг.}}$ мг-екв/дм^3	$m_{\text{с.і}}(\text{Ж}_{\text{заг}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм^3	$m_{\text{с.і.}}(\text{Cu}^{2+})$, мг	pH
0	0	0	0	0	0	0
1	200	0,16	0,928	0,5	5,71	10,3
2	200	0,16	0,928	0,7	5,6	10,2
3	200	0,16	0,928	0,4	5,66	9,95
4	200	0,16	0,928	0,4	5,86	9,85
5	200	0,16	0,928	0,8	5,87	9,8

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 4,64 \text{ (мг-екв)};$$

$$\text{ПОЕ}_{\text{і.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 4,64 / 0,02 = 232 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 0,232 \text{ (г-екв/ дм}^3)$$

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 29,4 \text{ (мг)};$$

$$\text{ПОЕ}_{\text{і.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 29,4 / 0,02 = 1470 \text{ мг/ дм}^3 = 1,470 \text{ (г / дм}^3)$$

Таблиця 2.13 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М HCl ($K = 1900 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$ см^3	$\text{Ж}_{\text{заг.}}$ мг-екв/дм^3	$m_{\text{д.і}} (\text{Ж}_{\text{заг}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм^3	$m_{\text{д.і.}}$, $(\text{Cu}^{2+}), \text{мг}$
1	2	3	4	5	6

Продовження таблиці 2.13

1	2	3	4	5	6
1	20	0,27	0,0054	0,4	0,008
2	40	0,4	0,008	1,09	0,008
3	60	6,1	0,122	11,4	0,0218
4	80	216	3,5	1700	0,228
5	100	32,5	0,65	30	27
6	120	6	0,12	18,6	0,6
7	140	5	0,1	17,6	0,372
8	160	2	0,04	6,2	0,352
9	180	0,5	0,01	0,8	0,124
10	200	0,5	0,01	0,4	0,016
11	220	0,5	0,01	-	-

$$\sum m_{\text{десорб.іон}}(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 4,57 \text{ (мг-екв);}$$

$$Z(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 98,5 \%$$

$$\sum m_{\text{десорб.іон}}(\text{Cu}^{2+}) = 28,7 \text{ (мг);}$$

$$Z(\text{Cu}^{2+}) = 97,6 \%$$

Таблиця 2.14 – Залежність ефективності сорбції розчину ($\text{Ж} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 30 \text{ мг/дм}^3$) на сильнокислотному катіоніті КУ 2-8 в H^+ формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$ см^3	$\text{Ж}_{\text{заг.}}$ мг-екв/дм^3	$m_{\text{с.і}}(\text{Ж}_{\text{заг.}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм^3	$m_{\text{с.і}}(\text{Cu}^{2+})$, мг	pH	Кисл., мг-екв/дм^3
1	2	3	4	5	6	7	8
1	200	0,4	0,88	0	6	2,79	1,55

Продовження таблиці 2.14

1	2	3	4	5	6	7	8
2	200	0,16	0,928	0	6	2,74	1,52
3	200	0,28	0,904	0	6	2,72	1,6
4	200	0,32	0,896	0	6	2,96	0,96
5	200	0,2	0,92	0	6	2,84	2,0
6	200	0,24	0,912	0	6	2,78	1,6
7	400	0,24	1,824	0	12	2,77	1,52
8	600	0,14	2,796	0	18	2,77	1,6
9	600	0,14	2,796	0	18	2,72	1,6
10	600	0,16	2,784	0,5	17,7	2,81	1,36
11	600	0,56	2,544	1,25	17,25	3,45	0,2
12	600	1,68	1,872	2,15	16,71	7,0	0 (Л=1,6)
13	600	4,2	0,36	4,55	15,27	7,42	0 (Л=3,0)
14	600	4,8	0	2,0	16,8	7,72	0 (Л=3,2)
			$\Sigma = 20,42$		$\Sigma = 167,73$		

$$\Sigma V_{\text{пр.р.}} = 5,8 \text{ дм}^3;$$

$$\Sigma m_{\text{сорб.іон}} (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 20,42 \text{ (мг-екв)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 20,42 / 0,01 = 2042 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 2,042 \text{ (г-екв/ дм}^3)$$

$$\Sigma m_{\text{сорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 167,73 \text{ (мг)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 167,73 / 0,01 = 16773 \text{ мг/ дм}^3 = 16,773 \text{ (г / дм}^3)$$

Таблиця 2.15 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 4 М НСІ (К = 3600 мг-екв/дм³) через іоніт КУ 2-8 (V_i = 10 см³)

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Ж _{заг} , мг-екв/дм ³	m _{д.і} (Ж _{заг}), мг-екв	Cu ²⁺ , мг/дм ³	m _{д.і} , (Cu ²⁺), мг	Кисл., мг-екв/дм ³
1	2	3	4	5	6	7
1	10	720	7,2	4860	48,6	600

Продовження таблиці 2.15

1	2	3	4	5	6	7
2	20	720	7,2	2970	29,7	1875
3	30	240	2,4	1290	12,9	3439
4	40	187,5	1,875	400	4	3100
5	50	100	1	362,5	3,625	3250
6	60	33,3	0,333	150	1,5	3500
7	80	2,0	0,04	85	1,7	3530
8	100	1,5	0,03	16,2	0,324	3370
9	120	1	0,02	6,2	0,124	3330
10	140	0,7	0,014	1,25	0,025	3450
11	160	0,5	0,01	0,45	0,009	3300
12	180	0	0	0	0	3000
			$\Sigma = 20,12$		$\Sigma = 102,51$	

$\Sigma m_{\text{десорб.іон}}(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 20,12 \text{ (мг-екв)}; Z(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 98,5 \%$

$\Sigma m_{\text{десорб.іон}}(\text{Cu}^{2+}) = 102,51 \text{ (мг)}; (\text{Cu}^{2+}) = 61,1 \%$

Таблиця 2.16 – Залежність ефективності сорбції розчину ($\text{Ж} = 4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{C}(\text{Cu}^{2+}) = 30 \text{ мг/дм}^3$) на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в H^+ формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см^3	$\text{Ж}_{\text{заг}}$, мг-екв/дм^3	$m_{\text{с.і}}(\text{Ж}_{\text{заг}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм^3	$m_{\text{с.і}}(\text{Cu}^{2+})$, мг	pH	Кисл., мг-екв/дм^3	Л, мг-екв/дм^3
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	200	0,4	0,88	0	6	2,9	0,56	0
2	200	0,6	0,84	0	6	3,0	0,36	0
3	200	1,0	0,76	0,7	5,86	3,28	0,24	0
4	200	1,08	0,74	1,35	5,73	3,46	0,24	0
5	400	1,12	1,47	0	12	3,78	0,2	0

Продовження таблиці 2.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	600	0,94	2,32	0	18	3,50	0,12	0
7	600	1,1	2,22	0,44	17,74	3,68	0,16	0
8	600	1,28	2,11	0,4	17,76	3,85	0,1	0
9	600	1,4	2,04	0,45	17,73	3,99	0,08	0
10	600	1,6	1,92	1,6	17,04	4,45	0	0,4
11	600	1,76	1,82	0,54	17,68	5,36	0	0,3
12	600	1,84	1,78	0,45	17,73	5,55	0	0,5
13	600	1,96	1,70	0,4	17,76	5,59	0	0,7
14	600	2,4	1,44	0,45	17,73	5,89	0	0,8
15	600	2,4	1,44	0,4	17,76	6,5	0	1,0
16	600	2,6	1,32	0,4	17,76	6,2	0	1,06
			$\Sigma = 24,81$		$\Sigma = 230,27$			

$$\sum V_{\text{пр.р.}} = 7,8 \text{ дм}^3$$

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 24,81 \text{ (мг-екв)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 24,81 / 0,01 = 2481 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 2,481 \text{ (г-екв/ дм}^3)$$

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 230,27 \text{ (мг)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 230,27 / 0,01 = 23027 \text{ мг/ дм}^3 = 23,027 \text{ (г / дм}^3)$$

Таблиця 2.17 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 4 М НСІ ($K = 3600 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 10 \text{ см}^3$)

№ п/п.	$V_{\text{пр.р.}}, \text{см}^3$	$\text{Cu}^{2+}, \text{мг/дм}^3$	$m_{\text{д.і.}} (\text{Cu}^{2+}), \text{мг}$
1	2	3	4
0	0	0	0
1	10	9100	91
2	20	9500	95
3	30	1600	16

Продовження таблиці 2.17

1	2	3	4
4	40	800	8
5	50	525	5,25
6	60	175	1,75
7	70	117,5	1,175
8	80	62,5	0,625
9	90	44	0,44
10	100	30	0,30
			$\Sigma = 218,42$

$$\Sigma m_{\text{десорб.іон}}(\text{Cu}^{2+}) = 218,42 \text{ (мг)};$$

$$Z(\text{Cu}^{2+}) = 94,85 \%$$

Таблиця 2.18 – Залежність ефективності сорбції розчину ($J = 4,8$ мг-екв/дм³, $C(\text{Cu}^{2+}) = 1$ мг /дм³) на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Н⁺ формі ($V_i = 10$ см³) від об'єму пропущеного розчину

№ п/п	$J_{\text{заг}}$, мг- екв/дм ³	$m_{\text{с.і}}(J_{\text{заг}})$, мг-екв	Cu^{2+} , мг/дм ³	$m_{\text{с.і}}(\text{Cu}^{2+})$, мг	pH	Кисл., мг-екв/дм ³	Л, мг-екв/дм ³
1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,48	2,59	0,0047	0,597	3,49	0,3	0
2	0,48	2,59	0,007	0,596	4,2	0,2	0
3	0,6	2,52	0,015	0,591	4,43	0	0,14
4	0,8	2,4	0,012	0,593	4,66	0	0,16
5	0,84	2,38	0,013	0,592	4,55	0	0,1
6	0,72	2,45	0,019	0,589	4,79	0	0,26
7	0,84	2,38	0,109	0,535	5,19	0	0,24
8	0,96	2,30	0,25	0,45	5,48	0	0,4
9	1,28	2,11	0,25	0,45	5,8	0	0,54

Продовження таблиці 2.18

1	2	3	4	5	6	7	8
10	1,36	2,06	0,2	0,48	6,36	0	0,8
		$\Sigma = 23,78$		$\Sigma = 5,47$			

$$\Sigma V_{\text{пр.р.}} = 6,0 \text{ дм}^3; \Sigma m_{\text{сорб.іон}} (\text{Ж}_{\text{заг}}) = 23,78 \text{ (мг-екв)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 23,78 / 0,01 = 2378 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 2,378 \text{ (г-екв/ дм}^3)$$

$$\Sigma m_{\text{сорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 5,47 \text{ (мг)}$$

$$\text{ПОЄ}_{\text{i.}} = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 5,47 / 0,01 = 547 \text{ мг/ дм}^3 = 0,547 \text{ (г / дм}^3)$$

Таблиця 2.19 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 4 М НСІ ($K = 3600 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 10 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}, \text{см}^3$	$\text{Cu}^{2+}, \text{мг/дм}^3$	$m_{\text{д.і.}} (\text{Cu}^{2+}), \text{мг}$
0	0	0	0
1	10	280	2,8
2	20	160	1,6
3	30	30,5	0,31
4	40	16,3	0,16
5	50	15	0,15
6	60	7	0,07
7	70	5	0,05
8	80	2,7	0,027
9	90	1,6	0,016
10	100	1,4	0,014
			$\Sigma = 5,2$

$$\Sigma m_{\text{десорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 5,2 \text{ (мг)};$$

$$Z (\text{Cu}^{2+}) = 95,1 \%$$

Таблиця 2.20 – Залежність ефективності сорбції розчину (твердість води складала 4,8 мг-екв/дм³, С (Cu²⁺) = 1 мг /дм³) на слабокислотному катіоніті КУ 2-8 в Н⁺ формі (V_i = 10 см³) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	Ж _{заг} , мг- екв/дм ³	m _{c.i} (Ж _{заг}), мг-екв	Cu ²⁺ , мг/дм ³	m _{c.i} (Cu ²⁺), мг	pH	Кисл., мг-екв/дм ³	Л, мг- екв/дм ³
0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,08	2,832	0,0055	0,597	3,08	1,08	0
2	0,24	2,736	0,006	0,596	3,06	0,94	0
3	0,16	2,784	0,011	0,593	3,10	0,96	0
4	0,24	2,736	0,016	0,590	3,05	0,92	0
5	0,2	2,76	0,062	0,563	3,08	0,88	0
6	0,16	2,784	0,127	0,524	3,09	0,8	0
7	0,64	2,496	0,5	0,3	5,85	0	0,7
8	1,8	1,8	0,6	0,24	7,15	0	2,5
9	3,68	0,672	0,375	0,375	7,9	0	4,0
10	4,2	0,36	0,235	0,459	8,0	0	4,2
11	4,8	0	0,342	0,395	8,2	0	4,4
		Σ = 21,96		Σ = 5,19			

$$\text{ПОЄ}_{i.} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 21,96 / 0,01 = 2196 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 2,196 \text{ (г-екв/ дм}^3\text{)}$$

$$\sum m_{\text{сорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 5,19 \text{ (мг)}$$

$$\text{ПОЄ}_{i.} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 5,19 / 0,01 = 519 \text{ мг/ дм}^3 = 0,519 \text{ (г / дм}^3\text{)}$$

Таблиця 2.21 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 4 М НСІ (К = 3600 мг-екв/дм³) через іоніт КУ 2-8 (V_i = 10 см³)

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Cu ²⁺ , мг/дм ³	m _{д.і.} (Cu ²⁺), мг
0	0	0	0
1	10	225	2,25
2	20	122,5	1,225
3	30	85	0,85
4	40	30,5	0,305
5	50	5	0,05
			Σ = 4,68

$$\sum m_{\text{десорб.іон}} (\text{Cu}^{2+}) = 4,68 \text{ (мг)}; Z (\text{Cu}^{2+}) = 90,2 \%$$

Таблиця 2.22 – Залежність ефективності сорбції розчину (Ж = 4,4 мг-екв/дм³, С (Cu²⁺) = 800 мг /дм³) на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na⁺ формі (V_i = 10 см³) від об'єму пропущеного розчину

V _{пр.р.} см ³	Cu ²⁺ поч., мг/дм ³	Cu ²⁺ кінц., мг/дм ³	m _{с.і.} (Cu ²⁺), мг	Ж _{заг} поч., мг-екв/дм ³	Ж _{заг} кінц., мг-екв/дм ³	m _{с.і.} (Ж _{заг}), мг-екв	pH
1000	800	18,625	781,375	4,4	1,08	3,32	7,37

$$\text{ПОЄ}_i (\text{Cu}^{2+}) = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 781,375 / 0,01 = 78137 \text{ мг / дм}^3 = 78,137 \text{ (г/дм}^3) = 2,459 \text{ г-екв/ дм}^3$$

$$\text{ПОЄ}_i. (\text{Ж}_{\text{заг}}) = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 3,32 / 0,01 = 332 \text{ мг-екв/ дм}^3 = 0,332 \text{ (г-екв / дм}^3)$$

Таблиця 2.23 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 10% NaCl через іоніт Dowex MAC – 3 (V_i = 10 см³)

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Cu ²⁺ , мг/дм ³	m _{д.і.} (Cu ²⁺), мг	Ж _{заг} , мг- екв/дм ³	m _{д.і.} (Ж _{заг}) мг- екв
1	2	3	4	5	6

Продовження таблиці 2.23

1	2	3	4	5	6
0	0	0	0	0	0
1	20	160	3,2	8	0,16
2	40	227,5	4,55	11	0,22
3	60	167,5	3,35	10	0,2
4	80	118,75	2,375	7,5	0,15
5	100	77,0	1,54	5,0	0,1
6	120	55,0	1,1	4,0	0,08
			$\Sigma = 16,115$		$\Sigma = 0,91$

$\Sigma m_{\text{десорб.іон}}(\text{Cu}^{2+}) = 16,115 \text{ (мг)}; Z(\text{Cu}^{2+}) = 2,06 \%$

$\Sigma m_{\text{десорб.іон}}(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 0,91 \text{ (мг)}; Z(\text{Ж}_{\text{заг}}) = 27,41 \%$.

Таблиця 2.24 – Залежність ефективності сорбції розчину С (Pb^{2+}) = 0,111 мг/дм³ у дистильованій воді, рН = 2,03 на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№	$V_{\text{пр.р}}, \text{см}^3$	$\text{Pb}^{2+}, \text{мг/дм}^3$	$m_{\text{с.і.}}(\text{Pb}^{2+}), \text{мг}$	рН	Л., мг-екв/дм ³	А, %
0	0	0	0	0	0	0
1	500	0	0,0557	7,68	0,5	100
2	500	0	0,0557	8,44	0,35	100
3	500	0	0,0557	8,36	0,55	100
4	500	0	0,0557	7,16	0,35	100
5	500	0,00017	0,0556	7,44	0,51	99,85
6	500	0,0027	0,0544	7,12	0,52	97,58
7	500	0,0033	0,0541	6,93	0,53	97,04
8	500	0,0019	0,0548	7,44	0,61	98,3
9	500	0,00027	0,0556	7,12	0,64	99,76

$$\sum V_{\text{пр.р.}} = 4,5 \text{ дм}^3$$

$$\text{ОЄ}_{\text{i.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 0,497 / 0,01 = 49,7 \text{ мг / дм}^3 = 0,0497 (\text{г / дм}^3) = 0,48 \text{ мг-екв / дм}^3$$

Таблиця 2.25 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 10 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см^3	Pb^{2+} , мг / дм^3	$m_{\text{д.і.}} (\text{Cu}^{2+})$, мг	Кисл., мг-екв / дм^3
0	0	0	0	0
1	10	4,0	0,04	8,0
2	20	21,71	0,217	250
3	30	8,13	0,081	1565
4	40	0,94	0,009	1575
5	50	0,46	0,005	1725
6	60	0,4	0,004	1975
			$\Sigma = 0,356$	

$$\sum m_{\text{десорб.іон}} (\text{Pb}^{2+}) = 0,356 (\text{мг}); Z (\text{Pb}^{2+}) = 71,63 \%$$

Таблиця 2.26 – Залежність ефективності сорбції розчину С (Pb^{2+}) = 0,00034 мг / дм^3 у дистильованій воді, $\text{pH} = 2,16$ на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см^3	Pb^{2+} , мг / дм^3	$m_{\text{с.і.}} (\text{Pb}^{2+})$, мг	pH	Л., мг-екв / дм^3	А, %
1	2	3	4	5	6	7

Продовження таблиці 2.26

1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0
1	500	0	0,00017	9,6	0,78	100
2	500	0	0,00017	9,2	0,72	100
3	500	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,00015	8,65	0,65	92,1
4	500	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,000164	9,16	0,7	96,5
5	500	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,000161	8,86	0,67	94,7
6	500	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,000163	9,34	0,7	95,6
7	500	$2,4 \cdot 10^{-5}$	0,000158	8,10	0,62	92,9
8	500	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,00158	8,84	0,65	93,2
			$\Sigma = 0,0013$			

$$\Sigma V_{\text{пр.р.}} = 4,0 \text{ дм}^3$$

$$\text{ОЄ}_{\text{i.}} = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 0,0013 / 0,02 = 0,065 \text{ мг/ дм}^3$$

Таблиця 2.27 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ ($K = 2000 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}, \text{ см}^3$	$\text{Pb}^{2+}, \text{ мг /дм}^3$	$m_{\text{д.і}}, (\text{Cu}^{2+}), \text{ мг}$	Кисл., мг-екв/дм ³
1	2	3	4	5
0	0	0	0	0
1	20	0,035	0,0007	12,0
2	40	0,014	0,00028	51,0

Продовження таблиці 2.27

1	2	3	4	5
3	60	0,011	0,00022	20,6
4	80	0,00175	0,000035	1300
5	100	0,0016	0,000032	1950
			$\Sigma = 0,00127$	

$$\Sigma m_{\text{десорб.іон}}(\text{Pb}^{2+}) = 0,00127 \text{ (мг)}$$

$$Z(\text{Pb}^{2+}) = 97,46 \%$$

Таблиця 2.28 – Залежність ефективності сорбції розчину $C(\text{Pb}^{2+}) = 0,2145 \text{ мг/дм}^3$ у дистильованій воді, $\text{pH} = 2,22$ на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см^3	Pb^{2+} , мг/дм^3	$m_{\text{с.і.}}(\text{Pb}^{2+})$, мг	pH	Л., мг-екв/дм^3	A, %
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0
1	500	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,31	0,86	99,99
2	500	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,21	0,76	99,99
3	500	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,1072	9,28	0,7	99,99
4	500	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,29	0,75	99,99
5	500	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,22	0,74	99,99
6	500	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,07	0,73	99,99
7	500	$6,2 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,34	0,77	99,99

Продовження таблиці 2.28

1	2	3	4	5	6	7
8	500	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,16	0,72	99,99
9	500	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,20	0,73	99,99
10	500	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,1072	9,15	0,72	99,99
			$\Sigma = 1,072$			

$$\Sigma V_{\text{пр.р.}} = 5,0 \text{ дм}^3,$$

$$\text{ОЄ}_{\text{i.}} = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 1,072 / 0,02 = 53,6 \text{ мг/ дм}^3$$

Таблиця 2.29 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ ($K = 2000 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}, \text{ см}^3$	$\text{Pb}^{2+}, \text{ мг /дм}^3$	$m_{\text{д.і}}, (\text{Cu}^{2+}), \text{ мг}$
0	0	0	0
1	20	19,7	0,394
2	40	8,9	0,178
3	60	1,4	0,028
4	80	0,55	0,011
5	100	0,21	0,0042
			$\Sigma = 0,62$

$$\Sigma m_{\text{десорб.іон}} (\text{Pb}^{2+}) = 0,62 \text{ (мг)};$$

$$Z (\text{Pb}^{2+}) = 57,84 \%$$

Таблиця 2.30 – Залежність ефективності сорбції розчину нітрату свинцю із концентрацією $0,000026 \text{ мг/дм}^3$ у дистильованій воді, $\text{pH} = 2,15$ на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Na^+ формі ($V_i = 20 \text{ см}^3$) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р}}, \text{ см}^3$	$\text{Pb}^{2+}, \text{ мг/дм}^3$	$m_{\text{с.і.}}(\text{Pb}^{2+}), \text{ мг}$	pH	Л., мг-екв/дм^3	$A, \%$
0	0	0	0	0	0	0
1	500	0	0,000013	8,5	0,86	100
2	500	0	0,000013	9,5	0,98	100
3	500	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,000012	9,3	0,8	94,23
4	500	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,0000124	9,14	0,52	95,38
5	500	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,0000125	9,12	0,51	95,77
6	500	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,0000124	9,26	0,56	95,38
7	500	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,0000123	9,28	0,5	95,0
8	500	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,0000123	8,95	0,45	94,23
9	500	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,0000121	9,15	0,52	93,07
10	500	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,0000121	8,82	0,3	93,07
			$\Sigma = 0,000124$			

$$\text{OE}_{\text{і.}} = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 0,000124 / 0,02 = 0,0062 \text{ мг/ дм}^3$$

Таблиця 2.31 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ ($K = 2000$ мг-екв/дм³) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 20$ см³)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см ³	Pb^{2+} , мг /дм ³	$m_{\text{д.і.}} (\text{Cu}^{2+})$, мг	Кисл., мг-екв/дм ³
0	0	0	0	0
1	20	0,0038	0,000076	12,0
2	40	0,0013	0,000026	51,0
3	60	0,0008	0,000016	20,6
4	80	0,0002	0,000004	1300
			$\Sigma = 0,000122$	

$$\Sigma m_{\text{десорб.іон}} (\text{Pb}^{2+}) = 0,000122 \text{ (мг)}; Z (\text{Pb}^{2+}) = 98,38 \%$$

Таблиця 2.32 – Залежність ефективності сорбції розчину $C(\text{Pb}^{2+}) = 0,111$ мг/дм³ у дистильованій воді, рН = 2,03 на сильнокислотному катіоніті КУ-2-8 в Na^+ формі ($V_i = 10$ см³) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}$, см ³	Pb^{2+} , мг/дм ³	$m_{\text{с.і.}} (\text{Pb}^{2+})$, мг	рН	Л., мг-екв/дм ³	А, %
1	2	3	4	5	6	7
0	0	0	0	0	0	0
1	500	$7,56 \cdot 10^{-4}$	0,0554	6,0	0,25	99,3
2	500	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,0555	4,12	0,15	99,54

Продовження таблиці 2.32

1	2	3	4	5	6	7
3	500	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,0555	3,38	Кисл. 0,15	99,52
4	500	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,0557	3,03	0,5	99,98
5	500	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,0557	2,86	0,58	99,95
6	500	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,0557	3,04	0,57	99,98
7	500	$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,0557	3,14	0,9	99,98
8	500	$6,0 \cdot 10^{-6}$	0,0557	3,045	1,0	99,99
9	500	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,0557	2,98	0,68	99,99
			$\Sigma = 0,5$			

$$\Sigma V_{\text{пр.р.}} = 4,5 \text{ дм}^3; \text{ОЄ}_i = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 0,5/0,01 = 50 \text{ мг/ дм}^3$$

Таблиця 2.33 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ (К = 2000 мг-екв/дм³) через іоніт КУ-2-8 (V_i = 10 см³)

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Pb ²⁺ , мг /дм ³	m _{д.і.} (Cu ²⁺), мг
0	0	0	0
1	10	0,023	0,00023
2	20	0,031	0,00031
3	30	0,046	0,00046
4	40	0,028	0,00028
5	50	0,0086	0,000086
			$\Sigma = 0,00136$

$$\sum m_{\text{десорб.іон}}(\text{Pb}^{2+}) = 0,00136 \text{ (мг)}$$

$$Z(\text{Pb}^{2+}) = 0,27\%$$

Таблиця 2.34 – Залежність ефективності сорбції розчину С (Pb^{2+}) = 0,0011 мг /дм³ у водопровідній воді, рН = 5,57, Ж_{поч} = 4,32 мг-екв/дм³ на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Н⁺ формі (V_i = 20 см³) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	Pb ²⁺ , мг/дм ³	m _{с.і.} (Pb ²⁺), мг	Ж _{заг} , мг-екв/дм ³	m _{с.і.} (Ж _{заг}), мг	рН	Кисл., мг-екв/дм ³	А, % (Pb ²⁺)
0	0	0	0	0	0	0	0
1	2,3·10 ⁻⁵	0,000539	1,68	1,32	2,72	1,27	97,91
2	7,0·10 ⁻⁶	0,000547	2,65	0,835	2,95	0,75	99,36
3	1,2·10 ⁻⁵	0,000544	3,4	0,46	3,15	0,42	98,91
4	4,0·10 ⁻⁶	0,000548	3,3	0,51	3,28	0,25	99,64
5	5,0·10 ⁻⁶	0,000548	3,3	0,51	3,24	0,34	99,55
6	5,0·10 ⁻⁶	0,000548	3,2	0,56	3,27	0,29	99,55
7	6,0·10 ⁻⁶	0,000547	3,52	0,4	3,21	0,30	99,45
8	5,0·10 ⁻⁶	0,000548	3,48	0,42	3,44	0,25	99,55
9	5,0·10 ⁻⁶	0,000548	3,6	0,36	3,48	0,24	99,55
10	4,7·10 ⁻⁶	0,000548	3,7	0,31	3,51	0,22	99,57
		Σ =0,00546		Σ = 5,685			

$$\sum V_{\text{пр.р.}} = 5,0 \text{ дм}^3$$

$$\text{ОЄ}_{\text{і.}}(\text{Pb}^{2+}) = \sum m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 0,00546 / 0,02 = 0,273 \text{ мг/ дм}^3$$

$$O\epsilon_i. (Ж_{заг}) = \sum m_{сорб.ион} / V_{иониты} = 0,00546/0,02 = 284,3 \text{ мг-екв} / \text{дм}^3$$

Таблиця 2.35 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ (К = 2000 мг-екв/дм³) через іоніт Dowex MAC – 3 (V_i = 20 см³)

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Pb ²⁺ , мг /дм ³	m _{д.і.} (Pb ²⁺), мг	Ж _{заг} , мг-екв/дм ³	m _{д.і.} (Ж _{заг}), мг-екв
0	0	0	0	0	0
1	20	0,0078	0,00016	85	1,7
2	40	0,015	0,0003	105	2,1
3	60	0,0061	0,00012	88	1,76
4	80	0,005	0,0001	5	0,1
5	100	0,001	0,00002	1	0,02
			Σ = 0,000698		Σ = 5,68

$$\sum m_{десорб.ион} (Pb^{2+}) = 0,000698 \text{ (мг)}; Z (Pb^{2+}) = 12,78 \%$$

$$\sum m_{десорб.ион} (Ж_{заг}) = 5,68 \text{ (мг-екв)}; Z (Ж_{заг}) = 99,91 \%$$

Таблиця 2.36 – Залежність ефективності сорбції розчину С (Pb²⁺) = 0,0025 мг /дм³ у дистильованій воді, рН = 4.24, на слабокислотному катіоніті Dowex MAC – 3 в Н⁺ формі (V_i = 20 см³) від об'єму пропущеного розчину

№ пр.	V _{пр.р.} , см ³	Pb ²⁺ , мг/дм ³	m _{с.і.} (Pb ²⁺), мг	рН	Л., мг-екв/дм ³	А, %
1	2	3	4	5	6	7

Продовження таблиці 2.36

1	2	3	4	5	6	7
1	500	0,000011	0,001244	5,67	0,3	99,56
2	500	0,00001	0,001245	5,91	0,4	99,6
3	500	0,000014	0,001243	5,99	0,42	99,44
4	500	0,000008	0,001246	5,81	0,3	99,68
5	500	0,000002	0,001249	6,1	0,45	99,92
6	500	0,000004	0,001248	5,98	0,34	99,84
7	500	0,000006	0,001247	5,44	0,12	99,76
8	500	0,000007	0,001246	4,84	0,08	99,72
9	500	0,000017	0,001242	4,58	0,07	99,32
10	500	0,000018	0,001241	4,35	0,05	99,28
			$\Sigma = 0,01245$			

$$\Sigma V_{\text{пр.р.}} = 5,0 \text{ дм}^3$$

$$O\epsilon_{i.} = \Sigma m_{\text{сорб.іон}} / V_{\text{іоніту}} = 0,01245 / 0,02 = 0,623 \text{ мг / дм}^3$$

Таблиця 2.37 – Залежність ефективності десорбції від пропущеного об'єму 2 М НСІ ($K = 2000 \text{ мг-екв/дм}^3$) через іоніт Dowex MAC – 3 ($V_i = 20 \text{ см}^3$)

№ пр.	$V_{\text{пр.р.}}, \text{ см}^3$	$\text{Pb}^{2+}, \text{ мг / дм}^3$	$m_{\text{д.і.}} (\text{Pb}^{2+}), \text{ мг}$
1	2	3	4
0	0	0	0
1	20	0,025	0,0005

Продовження 2.37

1	2	3	4
2	40	0,045	0,0009
3	60	0,019	0,00038
4	80	0,005	0,0001
5	100	0,001	0,00002
			$\Sigma = 0,0019$

$$\Sigma m_{\text{десорб.іон}}(\text{Pb}^{2+}) = 0,0019 \text{ (мг)};$$

$$Z(\text{Pb}^{2+}) = 15,26 \text{ \%}.$$

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Вилучення іонів міді з води при використанні сильнокислотного катіоніту КУ-2-8

Одним із найпростіших методів концентрування іонів важких металів у воді є метод дистиляції. Проте, коли йдеться про дуже низькі концентрації іонів металів, коли необхідно випаровувати великі кількості води, даний метод є громіздким і не практичним. Тривалість пробопідготовки є надто великою. Тому викликає інтерес метод іонного обміну, який широко використовується для вилучення іонів з води, включаючи і іони важких металів [111, 112]. Проте застосування даного методу ускладнюється тим, що в природних та стічних водах часто присутні конкуруючі іони. Насамперед це стосується іонів жорсткості, які призводять до значного зниження ємності катіонітів по іонах важких металів при їх іонообмінному вилученні із води [113].

Як відомо, при сорбції катіонів із розведених розчинів на сильнокислотних катіонітах [114] ряд селективності по двохвалентних іонах має вид:



Із приведених даних видно [115], що іони жорсткості мають селективність близьку або вищу в порівнянні з іонами важких металів. Принаймні селективність іонів кальцію вища за селективність іонів міді. Це негативно впливає на сорбційну ємність катіоніту і дещо підвищує ефективність його регенерації.

При фільтруванні розчинів сульфату міді у водопровідній воді ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 1$; 30 мг/дм³) через катіоніт в кислій формі (рис. 3.1) ($V_i = 10$ см³) в динамічних умовах спостерігалось як значне пом'якшення води так і її очищення від іонів міді. При цьому мідь вилучалась повністю за початкової концентрації іонів міді 30 мг/дм³ в перших 3 дм³ води, за концентрації 1 мг/дм³ - в перших 4 дм³ води. При цьому жорсткість води знижувалась до 0,08 – 0,28 мг-

екв/дм³. Ступінь очищення від іонів міді в 6 дм³ води сягав 99,6 – 100,0 % незалежно від початкової концентрації іонів міді (рис. 3.2).

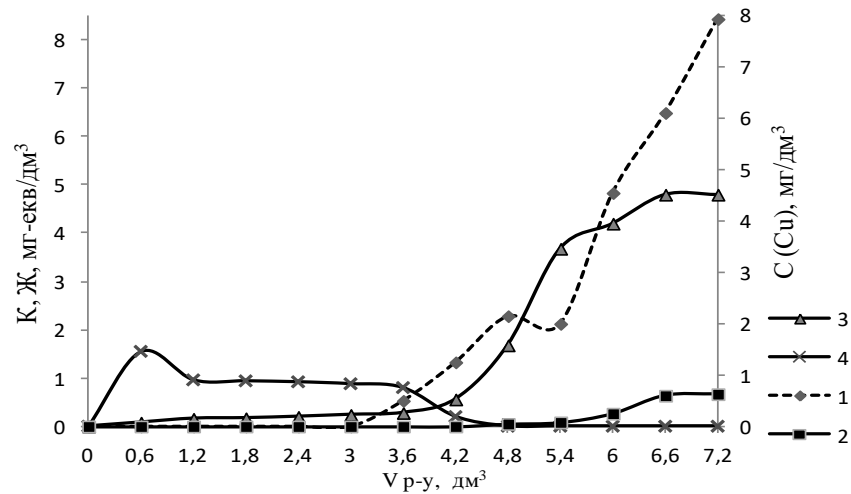


Рис. 3.1 – Залежність залишкової концентрації іонів міді (1; 2), жорсткості (3), кислотності (4) від пропущеного об'єму розчину сульфату міді ($C_{Cu^{2+}} = 30$ мг/дм³ (1; 3; 4); $C_{Cu^{2+}} = 1$ мг/дм³ (2)) в водопровідній воді ($Ж = 4,8$ мг-екв/дм³, $pH = 7,72$) через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 10$ см³) в кислій формі ($ОДЄ_1 = 520,9$ мг-екв/дм³, $ОДЄ_2 = 16,3$ мг-екв/дм³, $ПОДЄ_3 = 2196,0$ мг-екв/дм³)

При цьому ступінь пом'якшення води сягав 95,0 – 98,3 %. Цікаво відмітити, що навіть після досягнення практично повної ємності іоніту по іонах жорсткості, концентрація іонів міді на виході не перевищувала 7,94 мг/дм³ для розчину з початковою їх концентрацією 30 мг/дм³, і 0,63 мг/дм³ для розчину з початковою концентрацією 1 мг/дм³. Це обумовлено витісненням з іоніту іонів магнію, по яких селективність іоніту нижча, як по іонах міді.

При використанні катіоніту в Na^+ формі при концентрації іонів міді 2 мг/дм³ проскок іонів міді виявлено лише після фільтрування 7 дм³ води (рис. 3.3).

При подальшому фільтруванні води ступінь вилучення іонів міді знижується до 75,0 та до 62,0 % (рис. 3.2). В цілому ступінь вилучення міді в останніх пробах вищий при її вихідній концентрації 30 мг/дм³, в порівнянні із

концентраціями 2 та 1 мг/дм³, і знижується із зниженням концентрації. Це обумовлено тим, що в цілому ємність іоніту по іонах міді зростає із підвищенням їх вмісту у вихідному розчині. В усіх випадках ефективність вилучення іонів міді знижується по мірі переходу іоніту з кислої або Na⁺ форми в Ca²⁺, Mg²⁺ форму.

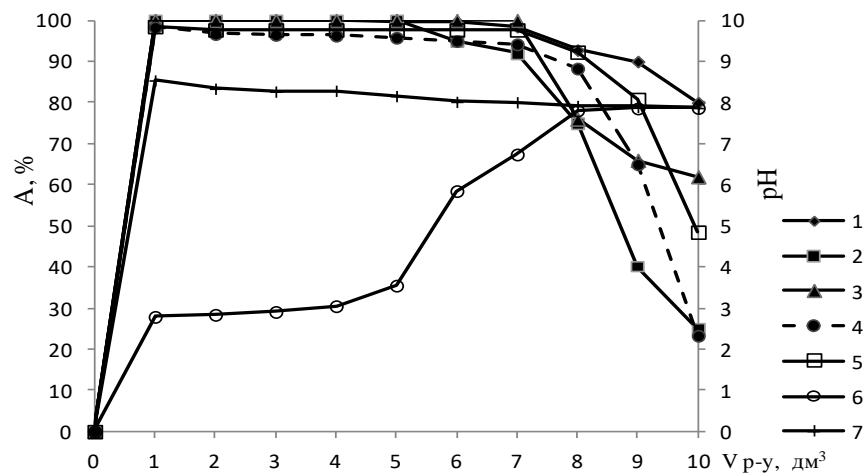


Рис. 3.2 – Залежність ступеню вилучення іонів міді (1; 2; 3), іонів жорсткості (4; 5), та реакції середовища (6; 7) від об'єму пропущеної водопровідної води (Ж = 5,2 мг-екв/дм³, pH = 7,86) з концентрацією іонів міді 30 (1; 4; 6), 2 (3; 5; 7) та 1 (2) мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8 (V_i = 20 см³) в H⁺ (1; 2; 4; 6) та Na⁺ (2; 7) формі

Ємність іоніту по іонах міді при вихідній концентрації 30 мг/дм³ в водопровідній воді складає 520 мг-екв/дм³, при концентрації 2 мг/дм³ – 28,3 мг-екв/дм³, при 1 мг/дм³ – 16,3 мг-екв/дм³. Ємність по іонах жорсткості в даному випадку для іоніту в кислотній формі складала 2196 мг-екв/дм³, для іоніту в Na⁺ формі – 2224 мг-екв/дм³. Тобто, перехід від кислої до сольової форми іоніту мало впливає на його ємність як по іонах міді, так і по іонах жорсткості.

Цікаво відмітити, що при співвідношенні концентрацій іонів жорсткості до концентрацій іонів міді в г-екв/дм³ 5,1; 82,6; 152,5 при зниженні вмісту

міді у водопровідній воді від 30 до 1 мг/дм³, співвідношення ємностей іоніту по іонах жорсткості та міді складає відповідно 4,29; 78,6 та 134,7.

Це свідчить про незначну перевагу в міді по селективності у порівнянні з іонами жорсткості, що обумовлено значним вмістом у воді іонів магнію 0,8 – 1,2 мг-екв/дм³.

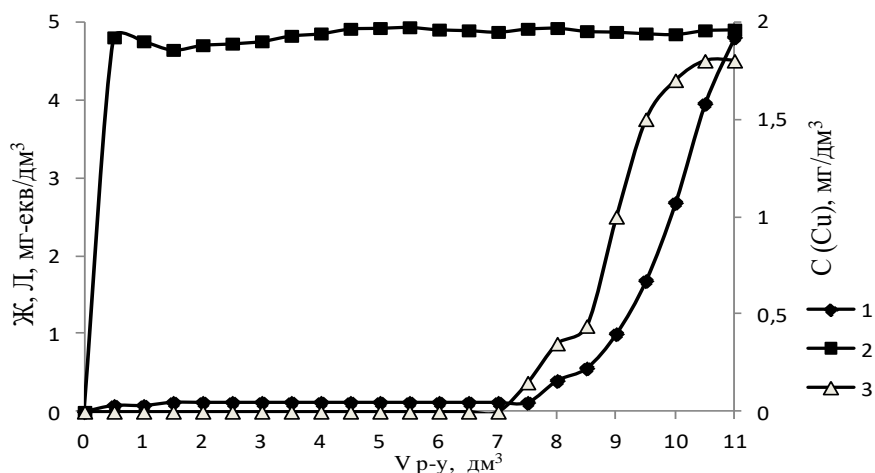


Рис. 3.3 – Залежність залишкової жорсткості (1), лужності (2) водопровідної води ($J = 5,2$ мг-екв/дм³, $L = 4,9$ мг-екв/дм³, $pH = 7,86$), концентрації іонів міді (3) ($C_{\text{Cu}^{2+}} = 2$ мг/дм³) від пропущеного об'єму через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20$ см³) в Na^+ формі ($\text{ПОДС}_1 = 2224$ мг-екв/дм³, $\text{ОС}_3 = 28,3$ мг-екв/дм³)

Проте у вибраному діапазоні концентрацій іонів міді та іонів жорсткості їх співвідношення в сорбенті в порівнянні з розчином досить близьке. Збільшення відносного вмісту міді в сорбенті, в порівнянні з розчином, сягає 5 – 20 %.

При проведенні сорбції на катіоніті в кислій формі pH розчину, по мірі його переходу з H^+ в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} - форму, зростає з 2,79 до 7,87. При використанні іоніту в Na^+ формі pH в перших пробах піднімається до 8,54 і поступово знижується до 7,87.

Таким чином в динамічних умовах на катіоніті в Na^+ формі можна повністю вилучити мідь з водопровідної води при співвідношенні об'єму води до об'єму іоніту 700.

Так як при контролі концентрації іонів важких металів в присутності іонів жорсткості доцільно використовувати метод полярографії, де проби готують в розчинах соляної кислоти, то для десорбції міді з іоніту були використані розчини HCl з концентрацією 1,9 та 3,6 г-екв/дм³. Результати приведені на рис. 3.4. При застосуванні даних розчинів кислоти досягнуто повної десорбції іонів міді та іонів жорсткості. Повної десорбції іонів міді при кислотності розчину 1,9 н досягнуто при пропусканні 160 см³ розчину через 20 см³ іоніту. Питома витрата розчину 8 см³/см³. В разі 3,6 н розчину кислоти повної десорбції міді досягнуто при питомій витраті розчину 5 см³/см³ (об'єм розчину – 100 см³).

Концентрація міді після змішування всіх проб досягла 103,77 мг/дм³. Якщо врахувати, що в розчині, з якого виділяли мідь, її концентрація була 1 мг/дм³, то можна сказати, що в даному випадку досягнуто підвищення її концентрації більше як у 100 разів.

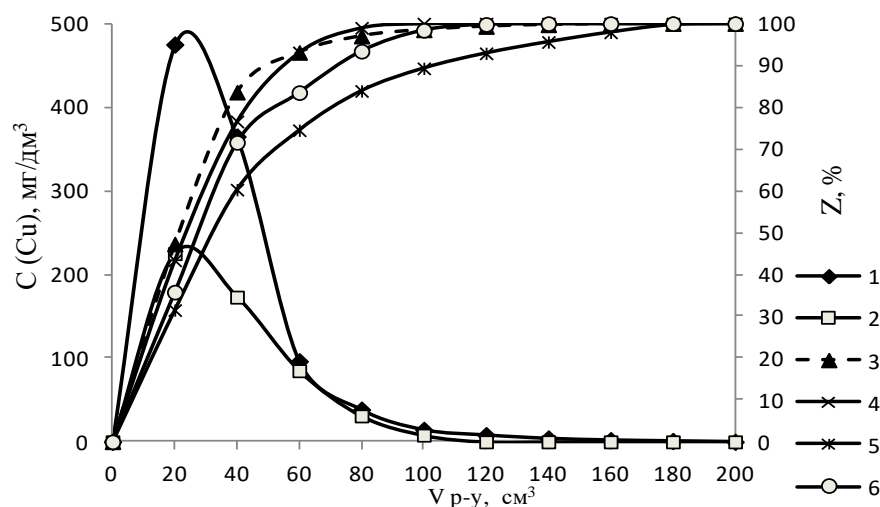


Рис. 3.4 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2), ступеню десорбції іонів міді (3; 4) та іонів жорсткості (5; 6) від витрати розчину соляної кислоти з кислотністю 1,9 (1; 3; 5) та 3,6 (2; 4; 5) г-екв/дм³ при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} формі ($V_i = 20$ см³) (маса сорбованої міді 20,10 мг (1; 3; 5) та 10,38 мг (2; 4; 6))

3.2 Оцінка ефективності вилучення іонів міді при застосуванні слабокислотного катіоніту DOWEX-MAC-3

Гарні результати отримано при використанні для вилучення іонів міді з води катіонітом DOWEX MAC-3 в динамічних умовах [116]. В даному випадку проводили сорбцію на катіоніті в кислій та Na^+ -формі з розчинів міді у водопровідній воді при концентрації 1 – 30 мг/дм³. При вилученні міді на іоніті в кислій формі відбувається суттєве пом'якшення води та значне зниження її лужності. При цьому, по мірі насичення іоніту іонами жорсткості залишкова концентрація міді зростає з 0 до 1,6 мг/дм³ при початковій концентрації 30 мг/дм³. При сорбції на катіоніті в Na^+ -формі значно зростає ємність іоніту по іонам жорсткості - від 2771 г-екв/дм³ для катіоніту в кислій формі до 4099 г-екв/дм³ для іоніту в сольовій формі. При цьому ємність по іонах міді дещо знижується - від 836 г-екв/дм³ до 824 г-екв/дм³. Лужність води при використанні катіоніту в Na^+ -формі практично не змінюється. Проте рН середовища при використанні іоніту в кислій формі зростає з 2,00-3,15 до 6,35-6,36 по мірі сорбції іонів жорсткості та міді.

Для катіоніту в сольовій формі відмічено зростання рН до 9,97-10,30 із поступовим зниженням до 8,05-8,45. Очевидно, що при використанні іоніту в кислій формі сорбція міді та іонів твердості відбувається лише за рахунок переходу гідрокарбонатів у вугільну кислоту, що розпадається на диоксид вуглецю та воду. Саме тому рН середовища не знижується нижче 2,8-3,1. В іншому випадку при підкисленні води та зниженні рН нижче 2 слабокислотний катіоніт втрачає свої іонообмінні властивості за рахунок низького ступеню дисоціації карбоксильних груп.

В цілому, зниження рН середовища сприяє переходу іонів міді в воді в Cu^{2+} -форму, що сприяє кращому їх вилученню іонним обміном. З іншої сторони при низьких значеннях рН знижується здатність слабокислотного катіоніту до іонного обміну, як це було відмічено вище. Саме тому спостерігається зниження ступеню вилучення іонів жорсткості на катіоніті в кислій формі (рис. 3.5) при високих значеннях ступеню вилучення іонів міді.

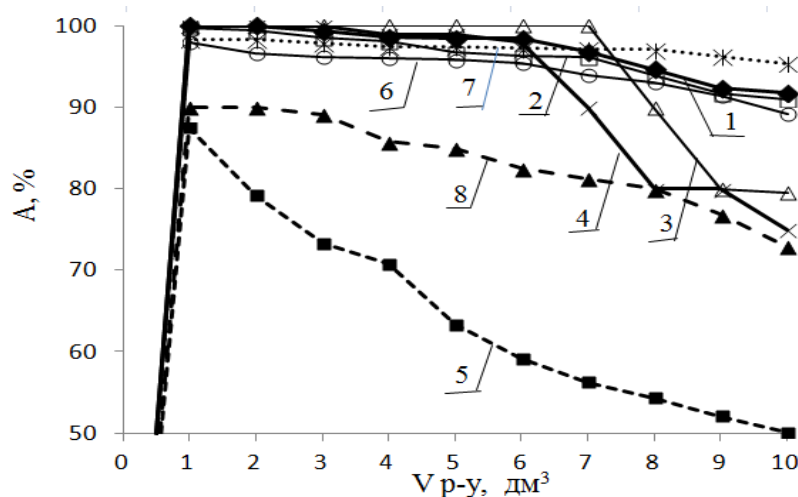


Рис. 3.5 – Залежність ступеню вилучення іонів міді (1;2;3;4) та іонів жорсткості (5;6;7;8) від пропущеного об'єму розчинів міді у водопровідній воді ($J=4,8$ мг-екв/дм³, $pH=7,81$) ($C_{Cu}=30$ (1;2;5;6); 2 (3;7); 1 (4;8) мг/дм³) через катіоніт DOWEX MAC-3 в кислій (1;4;5;8) та Na^+ (2;3;6;7) формі ($V_i=10$ см³)

Якщо порівняти еквівалентні співвідношення концентрацій іонів жорсткості у воді та співвідношення обмінних ємностей іоніту по даних іонах при їх вилученні в динамічних умовах при фільтруванні 10 дм³ розчинів міді у водопровідній воді через 10 см³ катіоніту (табл.3.1), то можна побачити, що при використанні катіоніту в Na^+ -формі ці співвідношення практично однакові як при концентрації міді 2 мг/дм³ так і при 30 мг/дм³.

При використанні іоніту в кислій формі ці співвідношення відрізняються на 9 та 34% в сторону підвищення сорбційної ємності по міді.

Ця тенденція посилюється при підвищенні концентрації іонів міді.

Очевидно селективність іоніту по міді в слабкислому середовищі дещо вища за селективність по іонах жорсткості, (точніше по іонах магнію), в порівнянні із нейтральним або слаболужним середовищем.

Таблиця 3.1 – Залежність відношення обмінної ємності (ОЄ) катіоніту DOWEX MAC-3 ($V_i=10 \text{ см}^3$) по іонах жорсткості та міді від співвідношення концентрацій даних іонів в водопровідній воді ($J=4,8 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{pH}=7,8$) при сорбції в динамічних умовах ($V_p=10 \text{ дм}^3$)

№ п/п	[Cu], мг/дм ³	Форма іоніту	Ж/[Cu], мг-екв/мг-екв	ОЄ _Ж /ОЄ _{Cu²⁺} , мг-екв/мг-екв
1	1,0	H ⁺	152,50	139,90
2	2,0	Na ⁺	76,20	77,97
3	30,0	H ⁺	5,08	3,33
4	30,0	Na ⁺	5,08	4,97

В цілому можна сказати, що ступінь вилучення міді в присутності іонів жорсткості на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в динамічних умовах, досить високий і зростає із зниженням концентрації міді у воді.

Дуже важливим аспектом при іонообмінному концентруванні іонів крім сорбції є десорбція даних іонів при регенерації катіоніту.

При регенерації іоніту розчинами соляної кислоти (рис. 3.6), було показано, що ефективність десорбції іонів міді зростає при підвищенні кислотності розчину за зростання питомої витрати реагенту (см^3 розчину на см^3 іоніту).

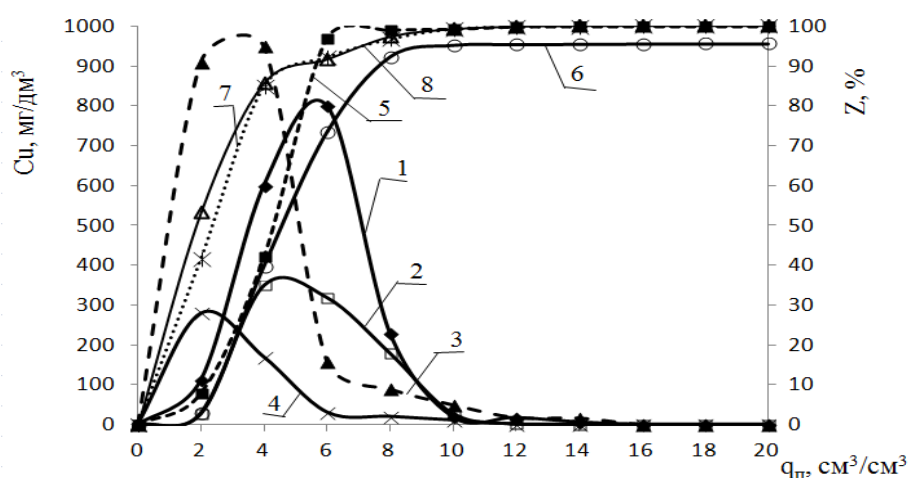


Рис. 3.6 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1;2;3;4), ступеню їх десорбції (5;6;7;8) від пропущеного об'єму розчинів соляної кислоти

концентрацією 1,9 г-екв/дм³ (1;2;5;6) та 3,6 г-екв/дм³ (3;4;7;8) через катіоніт DOWEX-MAC-3 в Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ формі (V_i=20 см³) з кількістю сорбованих іонів міді, мг: 29,4 (1;5), 19,0 (2;6), 43,8 (3;7), та 10,5 (4;8)

Ступінь десорбції іонів міді сягає 95,6-100,0 %. При кислотності розчину 3,6 г-екв/дм³ при мінімальній кількості сорбованої міді - 10,5 мг на 20 см³ іоніту повної десорбції іонів міді досягнуто при об'ємі регенераційного розчину 120 см³. Концентрація іонів міді в ньому 87,5 мг/дм³. При початковій концентрації міді при сорбції 1 мг/дм³ та об'ємі розчину 10000 см³ концентрація міді зросла у 87 раз при зменшенні об'єму у 83 рази. В цілому концентрація міді зросла більше як у 7000 разів. Цей ефект можна посилити при випаровуванні та висушуванні регенераційних розчинів, що при їх об'ємах 100-200 см³ не складе значної проблеми.

Проте необхідно визначити, чи буде ефективно відбуватися концентрування міді на іоніті при її вихідних концентраціях менших за 1 мг/дм³ на 1,2,3 і більше порядків. Лише в цьому випадку метод буде мати практичне значення.

Крім розчинів соляної кислоти для регенерації іоніту використали 10 %-й розчин хлористого натрію (рис. 3.7). Як і слід було сподіватися ефективність десорбції іонів жорсткості була досить низькою.

Ступінь десорбції не перевищувала 28% при питомій витраті розчину 12 см³/см³. І це тоді, коли обмінна ємність іоніту по міді сягала 2459 г-екв/дм³, а по іонах жорсткості всього 332 г-екв/дм³.

Очевидно, що карбоксильні групи катіоніту утворюють більш стійкі сполуки з іонами міді, як з іонами кальцію і магнію і тим більше, як з іонами натрію.

Високу ефективність кислотної регенерації іоніту можна пояснити не селективністю по іонах H⁺, а переходом карбоксильних груп іоніту в кислом середовищі із дисоційованої в асоційовану форму із низькою здатністю до іонного обміну.

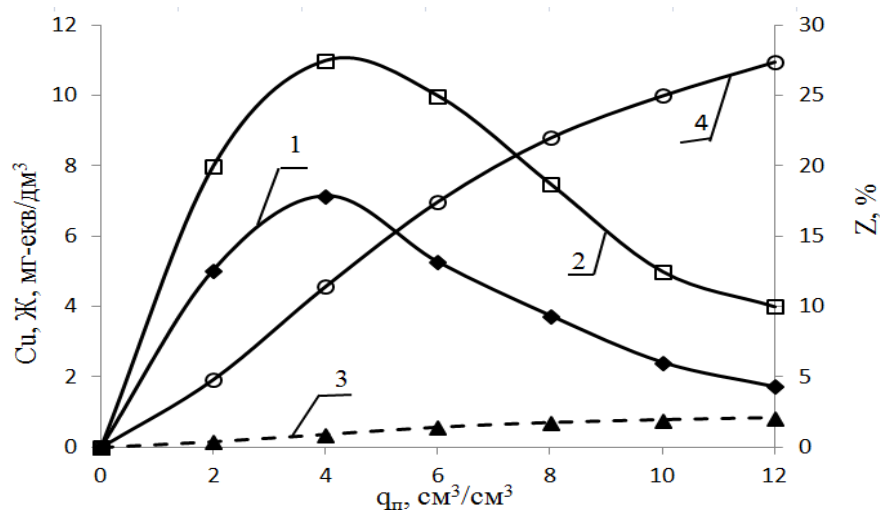


Рис. 3.7 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1), іонів жорсткості (2), ступеню десорбції міді (3) та іонів жорсткості (4) від пропущеного об'єму 10 % розчину NaCl через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i=10 \text{ см}^3$) в Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} формі ($\text{ОДЄ}_{\text{Cu}^{2+}} = 2459 \text{ мг-екв/дм}^3$, $\text{ОДЄ}_{\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}} = 332 \text{ мг-екв/дм}^3$)

Очевидно, що в даному випадку при сорбції іонів міді можна використовувати слабокислотний катіоніт в Na^+ -формі незалежно від гідрокарбонатної лужності води та в H^+ -формі при достатній гідрокарбонатній лужності. Регенерацію іоніту доцільно проводити кислими розчинами.

При фільтруванні розчинів сульфату міді у водопровідній воді ($\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 1$; 30 мг/дм^3) через катіоніт в кислій формі ($V_i = 10 \text{ см}^3$) спостерігалось як значне пом'якшення води так і її очищення від іонів міді. При цьому мідь вилучалась повністю за початкової концентрації іонів міді 30 мг/дм^3 в перших 3 дм^3 води, за концентрації 1 мг/дм^3 - в перших 4 дм^3 води. При цьому жорсткість води знижувалась до $0,08 - 0,28 \text{ мг-екв/дм}^3$. Ступінь очищення від іонів міді в 6 дм^3 води сягав $99,6 - 100,0 \%$ незалежно від початкової концентрації іонів міді (рис. 3.8).

При подальшому фільтруванні води ступінь вилучення іонів міді знижується до $75,0$ та до $62,0 \%$ (рис. 3.8).

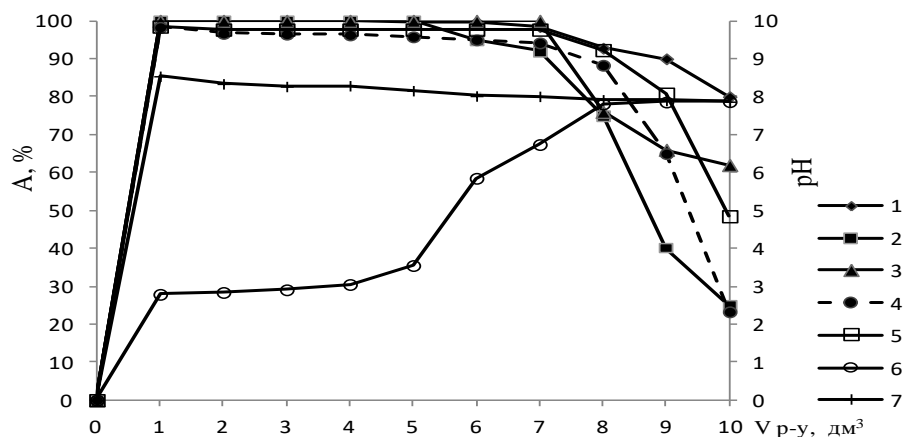


Рис. 3.8 – Залежність ступеню вилучення іонів міді (1; 2; 3), іонів жорсткості (4; 5), та реакції середовища (6; 7) від об'єму пропущеної водопровідної води ($J = 5,2$ мг-екв/дм³, pH = 7,86) з концентрацією іонів міді 30 (1; 4; 6), 2 (3; 5; 7) та 1 (2) мг/дм³ через катіоніт КУ-2-8 ($V_i = 20$ см³) в H⁺ (1; 2; 4; 6) та Na⁺ (2;7) формі

В цілому ступінь вилучення міді в останніх пробах вищий при її вихідній концентрації 30 мг/дм³, в порівнянні із концентраціями 2 та 1 мг/дм³, і знижується із зниженням концентрації. Це обумовлено тим, що в цілому ємність іоніту по іонах міді зростає із підвищенням їх вмісту у вихідному розчині. В усіх випадках ефективність вилучення іонів міді знижується по мірі переходу іоніту з кислої або Na⁺ форми в Ca²⁺, Mg²⁺ форму. Ємність іоніту по іонах міді при вихідній концентрації 30 мг/дм³ в водопровідній воді складає 520 мг-екв/дм³, при концентрації 2 мг/дм³ – 28,3 мг-екв/дм³, при 1 мг/дм³ – 16,3 мг-екв/дм³. Тобто, перехід від кислої до сольової форми іоніту мало впливає на його ємність по іонах міді. При проведенні сорбції на катіоніті в кислої формі pH розчину, по мірі його переходу з H⁺ в Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ - форму, зростає з 2,79 до 7,87. Таким чином в динамічних умовах на катіоніті в Na⁺ формі можна повністю вилучити мідь з водопровідної води при співвідношенні об'єму води до об'єму іоніту 700. Проте важливим у даному випадку є і ефективність десорбції іонів міді з іоніту. Так як при контролі концентрації іонів важких металів в присутності

іонів жорсткості доцільно використовувати метод полярографії, де проби готують в розчинах соляної кислоти, то для десорбції міді з іоніту були використані розчини HCl з концентрацією 1,9 та 3,6 г-екв/дм³. Результати приведені на рис. 3.9. При застосуванні даних розчинів кислоти досягнуто повної десорбції іонів міді та іонів жорсткості. Повної десорбції іонів міді при кислотності розчину 1,9 н досягнуто при пропусканні 160 см³ розчину через 20 см³ іоніту.

Питома витрата розчину 8 см³/см³.

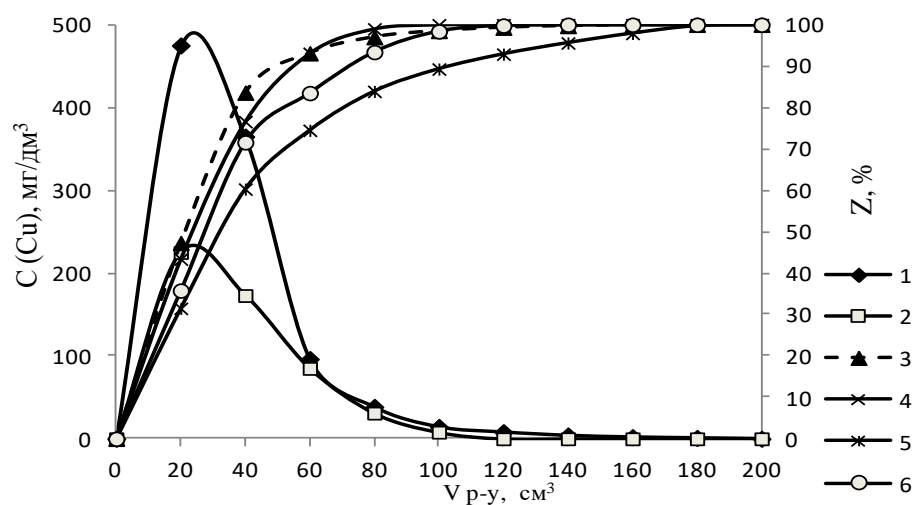


Рис. 3.9 – Залежність вихідної концентрації іонів міді (1; 2), ступеню десорбції іонів міді (3; 4) та іонів жорсткості (5; 6) від витрати розчину соляної кислоти з кислотністю 1,9 (1; 3; 5) та 3,6 (2; 4; 5) г-екв/дм³ при регенерації катіоніту КУ-2-8 в Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} формі ($V_i = 20$ см³) (маса сорбованої міді 20,10 мг (1; 3; 5) та 10,38 мг (2; 4; 6))

В разі 3,6 н розчину кислоти повної десорбції міді досягнуто при питомій витраті розчину 5 см³/см³ (об'єм розчину – 100 см³). Якщо врахувати, що в розчині, з якого виділяли мідь, її концентрація була 1 мг/дм³, то можна сказати, що в даному випадку досягнуто підвищення її концентрації більше як у 100 разів. Таким чином, метод іонного обміну може бути перспективним для концентрування іонів міді в процесах пробопідготовки при контролі іонів міді в природних та стічних водах, що містять іони жорсткості.

3.3 Вилучення іонів свинцю із сильно розведених розчинів іонообмінним методом

При вилученні іонів металів із звичайних розчинів, коли їх концентрації сягають десятків мг/дм³, за селективністю вони відрізняються мало. В сильно розведених розчинах картина різко змінюється. Так, за звичайних умов селективність катіонітів по іонах міді дещо вища за селективність по іонах жорсткості і до певної міри нижча за селективність по іонах свинцю. В разі сильно розведених розчинів при концентраціях нижчих $1 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³ іони міді практично не сорбуються. За таких же умов ступінь вилучення іонів свинцю сягає 99,9 – 100 % і практично не знижується при збільшенні об'єму фільтрату (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Залежність залишкової концентрації та ступеню вилучення (А) іонів свинцю, рН середовища від пропущеного об'єму розчину нітрату свинцю в дистильованій воді через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i=20$ см³) в Na⁺-формі

V _{пр.р.} , дм ³	[Pb ²⁺]·10 ³ , мкг/дм ³				рН				А, %			
	2	3*	4	5	6	7*	8	9	10	11*	12	13
0	214,5·10 ³	1,11·10 ³	340	26	2,2	2,0	2,1	2,0	—	—	—	—
0,5	9,0	0	0	0	9,3	7,7	9,6	8,5	99,9	100	100	100
1,0	8,0	0	0	0	9,2	8,4	9,2	9,5	99,9	100	100	100
1,5	12,0	0	0	0	9,3	8,4	8,7	9,3	99,9	100	100	100
2,0	7,0	0	27	1,1	9,3	7,2	9,2	9,1	99,9	100	96,5	94,2
2,5	6,5	1,7·10 ²	12	1,2	9,2	7,4	8,9	9,1	99,9	99,8	94,7	95,4
3,0	6,2	2,7·10 ³	18	1,5	9,1	7,1	9,3	9,3	99,9	97,5	95,6	95,8
3,5	6,0	3,3·10 ³	15	1,3	9,3	6,9	8,9	9,3	99,9	98,3	92,9	95,3
4,0	6,0	1,9·10 ³	24	1,5	9,2	7,4	8,8	8,9	99,9	97,0	93,3	95,0
4,5	6,0	2,7·10 ²	23	1,8	9,2	7,1	—	9,2	99,9	98,3	—	93,1
5,0	6,0	—	—	1,8	9,2	—	—	8,8	99,9	—	—	93,1
m _{с.і} , МГ	1,072	0,497	13·10 ⁻⁴	12·10 ⁻⁵	—	—	—	—	—	—	—	—

Продовження таблиці 3.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ОДЄ, мг/дм ³	53,6	49,7	$65 \cdot 10^{-3}$	$62 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	—	—	—	—

Примітка: * – об'єм іоніту (V_i) 10 см³

Ще кращі результати отримані при використанні катіоніту КУ-2-8 в Na⁺-формі (рис. 3.10).

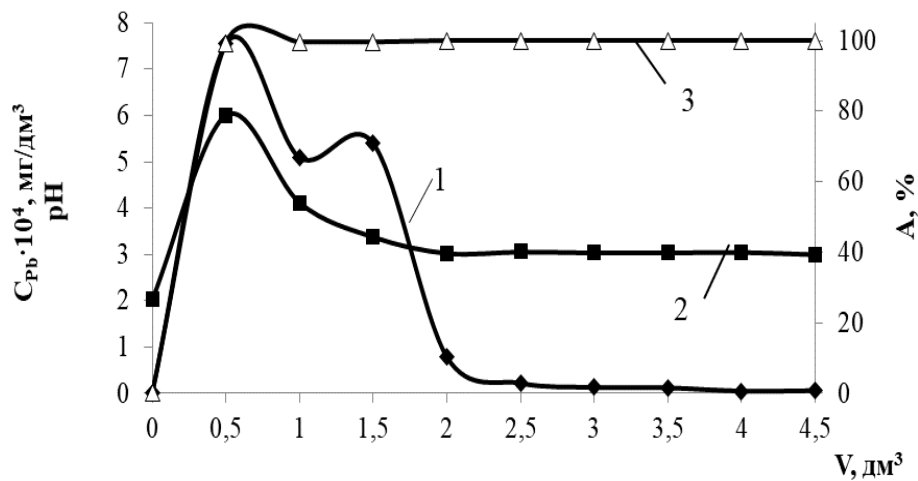


Рис. 3.10. Залежність концентрації іонів свинцю (1), рН середовища (2) та ступеню вилучення іонів свинцю (3) від пропущеного об'єму розчину нітрату свинцю ($[Pb^{2+}] = 0,111$ мг/дм³) в дистильованій воді через катіоніт КУ-2-8 в Na⁺-формі ($V_i = 10$ см³) (ОДЄ=50 мг/дм³)

У даному випадку при вихідній концентрації 111 мкг/дм³ вміст іонів свинцю в першій пробі фільтрату сягає 0,756 мкг/дм³ (ступінь вилучення 99,30 %) і далі знижується до $(5-6) \cdot 10^{-3}$ мкг/дм³ при збільшенні об'єму фільтрату до 4,0–4,5 дм³ при об'ємі іоніту всього 10 см³. Ступінь вилучення при цьому зростає до 99,99 %.

Дещо більший проскок іонів свинцю в перших пробах обумовлений тим, що катіоніт знаходиться переважно в Na⁺-формі. Стандартний розчин свинцю містить надлишок кислоти. Це є причиною зниження рН модельного розчину до 2,03–2,05 при концентрації іонів свинцю приблизно 0,1 мг/дм³.

Тому при фільтруванні даного розчину катіоніт частково переходить із Na^+ -форми в H^+ -форму.

Саме завдяки цьому по мірі збільшення кількості іоніту в H^+ -формі, зростає сорбційна здатність катіоніту по іонах свинцю.

У будь-якому випадку ступінь вилучення свинцю сягає 99,3–99,9 %, що дозволяє практично повністю уловлювати свинець із розведеного розчину.

Цікаво відмітити, що іони свинцю ефективно сорбуються на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в кислій формі як із водопровідної, так із дистильованої води (рис. 3.11).

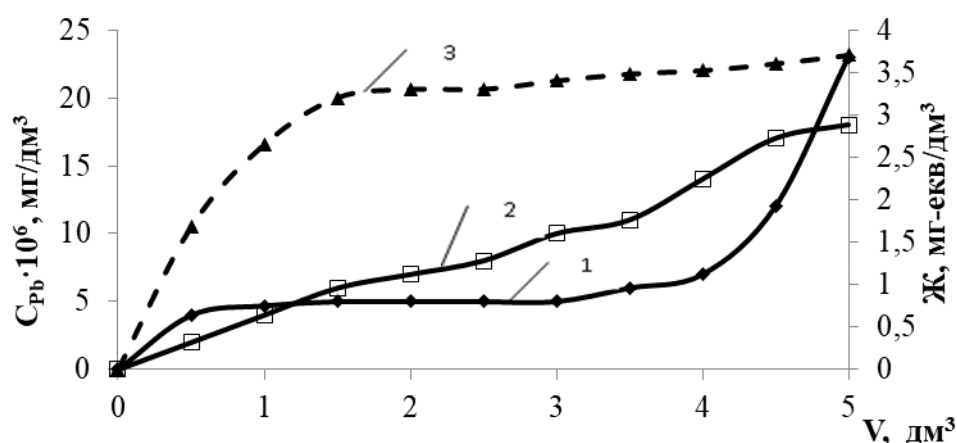


Рис. 3.11 – Залежність концентрації іонів свинцю (1; 2) та жорсткості (3) розчинів нітрату свинцю у водопровідній ($[\text{Pb}^{2+}] = 0,0011$ (1) мг/дм³; Ж=4,32 (3) мг-екв/дм³) та дистильованій ($[\text{Pb}^{2+}] = 0,0025$ (2) мг/дм³) воді від пропущених об'ємів розчинів через катіоніт DOWEX MAC-3 ($V_i=20$ см³) в H^+ -формі (1; 2; 3) ($\text{ОДЄ}_1=0,273$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_2=0,623$ мг/дм³; $\text{ОДЄ}_3=284,3$ мг-екв/дм³)

Початкові концентрації іонів свинцю були на рівні 1,1 та 2,5 мкг/дм³. Жорсткість водопровідної води була на рівні 4,32 мг-екв/дм³. При цьому концентрація свинцю у водопровідній воді знижувалась до $4 \cdot 10^{-6}$ – $2,3 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. У дистильованій воді концентрація свинцю знижувалась до $2 \cdot 10^{-6}$ – $1,8 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³. Очевидно, що зв'язування свинцю в даному випадку в основному обумовлено утворенням комплексних сполук, стійких у

слабокислому середовищі. Адже відомо, що при сорбції катіонів на слабокислотному катіоніті в H^+ -формі відбувається підкислення розчину, що призводить до переходу карбоксильних груп катіоніту в асоційовану форму, що зумовлює різке зниження іонообмінних властивостей сорбенту. З іншої сторони у водопровідній воді є достатня кількість гідрокарбонат-аніонів, які відіграють роль буферу, що перешкоджає значному підкисленню розчину за рахунок витіснення діоксиду вуглецю при розкладі вугільної кислоти. Хоча, якщо судити по сорбції іонів жорсткості, яка є незначною, то можна сказати, що і в дистильованій і водопровідній воді значна частина функціональних груп катіоніту знаходиться в асоційованій формі. Але концентрація іонів свинцю в надрозведених розчинах настільки низька ($1,1 - 2,5 \text{ мкг/дм}^3$), що дисоційованих карбоксильних груп катіоніту цілком достатньо для сорбції іонів свинцю за рахунок іонного обміну. При цьому ефективність вилучення свинцю із води (рис. 3.12) практично така ж, як і катіоніті в Na^+ -формі (табл. 3.2). Ступінь вилучення свинцю перевищує 99 % як у водопровідній, так і дистильованій воді. Слід відмітити, що рН середовища у водопровідній воді навіть нижчий, як у дистильованій воді. Очевидно, це обумовлено сорбцією іонів жорсткості при обміні на протони, що переходять в розчин.

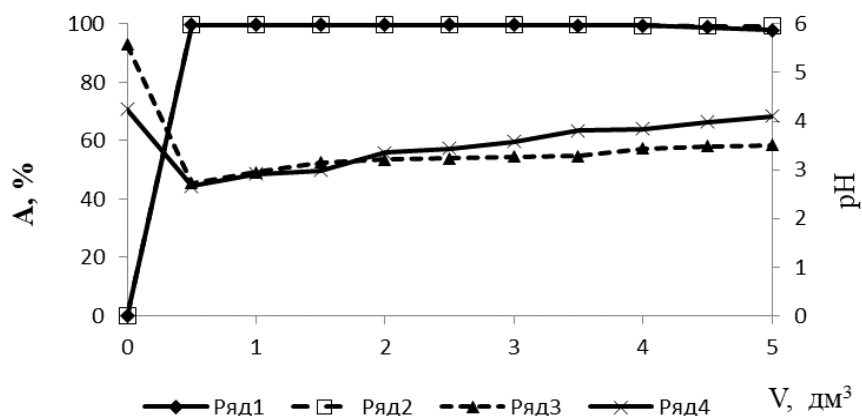


Рис. 3.12 – Залежність ступеню вилучення іонів свинцю (1;2) та рН середовища (3;4) від пропущеного об'єму розчинів нітрату свинцю у водопровідній ($J=4,32 \text{ мг-екв/дм}^3$) ($C_{Pb}=0,0011$ (1; 3) мг/дм^3) та дистильованій воді ($C_{Pb}=0,0025$ (2; 4) мг/дм^3) через катіоніт DOWEX MAC-3

($V_i=20 \text{ см}^3$) в H^+ -формі (1; 2; 3; 4)

При вивченні десорбції іонів свинцю із слабокислотного катіоніту виявлено цікаву особливість (рис. 3.13, 3.14).

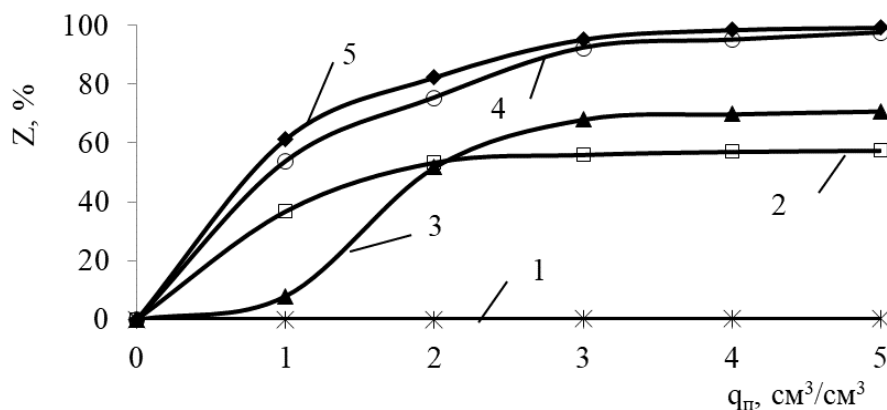


Рис. 3.13 – Залежність ступеню десорбції іонів свинцю з катіонітів КУ-2-8 (1) та DOWEX MAC-3 (2; 3; 4; 5) від питомої витрати 2М розчину HCl ($\text{см}^3/\text{см}^3$) при масі сорбованих іонів (мг) на 20 см^3 іоніту: 1,00 (1); 1,072 (2); 0,994 (3); 0,0013 (4); 0,000124 (5)

Не дивлячись на дуже незначні кількості сорбованого свинцю на катіоніті $0,0062\text{--}53,600 \text{ мг/дм}^3$, при використанні розчинів 2М HCl ефективність десорбції є низькою і зростає із зменшенням маси сорбованого свинцю.

Якщо при зниженні маси сорбованого свинцю з $53,6 \text{ мг/дм}^3$ до $4,97 \text{ мг/дм}^3$ ступінь десорбції при питомій витраті розчину кислоти $5 \text{ см}^3/\text{см}^3$ зростає з 57 до 71 %, то при масі сорбованого свинцю $0,065 \text{ мг/дм}^3$ ступінь десорбції зростає до 97 % за тих же умов, а при масі сорбованого свинцю $0,0062 \text{ мг/дм}^3$ – до 99 %.

За наявності сорбованих іонів жорсткості ефективність десорбції іонів свинцю також знижується (рис. 3.14).

Із сильнокислотного катіоніту при використанні 2М розчину HCl десорбція іонів свинцю при масі сорбованих іонів 50 мг/дм^3 практично не

відбувалася.

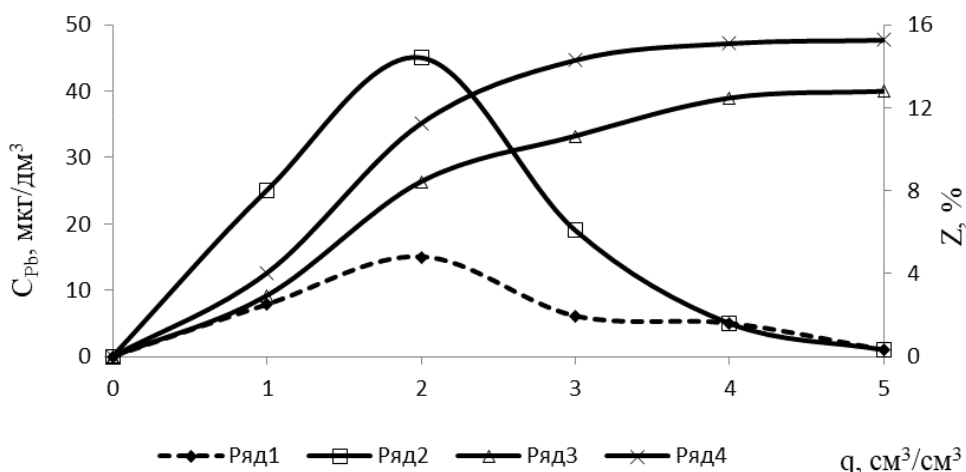


Рис. 3.14 – Залежність вихідної концентрації іонів свинцю (1; 2) та ступеню їх десорбції (3;4) із катіоніту DOWEX MAC-3 в Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Pb^{2+} - (1; 3) та Pb^{2+} (2; 4) -формі при масі сорбованих іонів свинцю: 0,00546 мг (1; 3) та 0,01245 мг (2; 4) в 20 см³ іоніту від питомої витрати 2М НСІ

Це говорить про досить високу селективність катіоніту із сульфонатними групами по іонах свинцю.

Очевидно, що при сорбції іонів свинцю на сильно- та слабокислотних катіонітах наряду з механізмом іонного обміну, реалізується механізм комплексоутворення. При цьому утворюються досить міцні комплекси з сульфонатними групами за рахунок d-орбіталей сірки та d-електронів свинцю. З карбоксильними групами комплекси менш стійкі. Саме тому регенерація слабкислотних проходить значно ефективніше, у порівнянні із регенерацією катіоніту КУ-2-8.

Якщо порівняти процеси вилучення свинцю з вилученням іонів міді, то можна сказати, що мідь сорбується в основному завдяки достатньо високій селективності катіонітів за іонами міді. Процес сорбції відбувається переважно за рахунок іонного обміну. При цьому ефективність сорбції міді значно нижча, в порівнянні із сорбцією свинцю.

У випадку іонів свинцю головним фактором є утворення

малорозчинних комплексів іонів свинцю з карбоксильними та сульфонатними групами. Саме завдяки цьому досягається практично повне вилучення свинцю на сильно- та слабокислотних катіонітах незалежно від концентрацій вихідних розчинів, навіть коли вони сягають кількох мкг/дм³. Саме тому навіть при незначних кількостях сорбованих іонів свинцю на низькоосновному катіоніті ступінь їх десорбції є невисоким при використанні розчину 2М НСІ. Лише при масі сорбованого свинцю на рівні кількох мкг на 1 дм³ іоніту ступінь десорбції сягає 97–99 % при питомій витраті регенераційного розчину 5 см³/см³.

У випадку сульфонатних груп в сильнокислотному катіоніті іони свинцю утворюють настільки стійкі комплекси з іонітом, що свинець практично повністю вилучається при концентраціях менших 0,1 мкг/дм³. При цьому при регенерації катіоніту розчином 2М НСІ ступінь десорбції свинцю нижче 0,27 % при питомій витраті розчину кислоти 5 см³/см³ іоніту.

Виходячи із даних результатів, можна сказати, що слабокислотні катіоніти будуть ефективні при концентруванні свинцю з надрозведених розчинів з використанням стадій сорбції та десорбції. Сильнокислотні катіоніти краще використовувати при вилученні іонів свинцю із води в процесі її очищення.

Висновки до розділу 3

1. Досліджено, що метод іонного обміну є перспективним для вилучення та концентрування іонів міді в процесах пробопідготовки при контролі іонів міді в природних та стічних водах.

2. Доведено, що слабокислотні катіоніти є ефективними при концентруванні свинцю з надрозведених розчинів з використанням стадій сорбції та десорбції. Сильнокислотні катіоніти краще використовувати при вилученні іонів свинцю із води в процесі її очищення.

РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА СТАРТАПУ

Метою розділу є проведення маркетингового аналізу стартап проекту задля визначення можливості його ринкового впровадження та напрямів реалізації цього впровадження. Аналіз проводиться такими етапами [117]:

4.1 Опис ідеї проекту

Аналіз поданий у вигляді таблиць:

- зміст ідеї ;
- можливі напрямки застосування;
- основні вигоди, що може отримати користувач товару;
- чим відрізняється від існуючих аналогів та замінників;

Перші три пункти подано у таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 Опис ідеї стартап проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Очистка природної та водопровідної води від іонів міді і свинцю іонообмінним матеріалом	Очистка вод на промислових підприємствах	Очистка вод від іонів міді і свинцю та пом'якшення води
	Очистка вод для побутових користувачів	Відносна дешевизна матеріалів та вартість аналізу
		Відновлення матеріалів
		Компактність

Проведений аналіз потенційних техніко-економічних переваг ідеї порівняно із конкурентами:

- розкрито перелік техніко-економічних властивостей та характеристик ідеї
- встановлено попереднє коло конкурентів, що вже існують на ринку
- проведено аналіз показників для власної ідеї; визначено показники, що мають а) гірші значення (W, слабкі); б) аналогічні (N, нейтральні) значення; в) кращі значення (S, сильні) (табл. 4.2).

Таблиця 4.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів				W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проєкт	ECOSOFT	AQUANATURE	LWTENGINEERING			
1	Якісна очистка і пом'якшення води	+	+	-/+	+			+
2	Якісне обладнання	+	+	+	+			+
3	Якісний сервіс і виконання гарантійних зобов'язань	+	+	+	+			+
4	Асортимент	-/+	+	+	+		+	
5	Екологічність, безпека, надійність	+	+	+	+		+	
6	Гарантія якості	+	+	+	+			+
7	Гнучкі ціни	+	+	+	+			+
8	Простота у використанні	+	+	+	+			+
9	Наявність торгівельних знаків	-	+	+	+	+		
10	Наявність патентів	-	+	+	+	+		
11	Прибутки	-	+	+	+		+	

Визначений перелік сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту. Це свідчить про те, що товар є конкурентоспроможний.

4.2 Технологічний аудит ідеї проєкт

У даному підпункті проводиться аудит технології, за допомогою якої можна реалізувати ідею проекту (табл. 4.3).

Аналізуються такі складові:

- за якою технологією буде виготовлено товар згідно ідеї проекту?
- чи існують такі технології, чи їх потрібно розробити/добробити?
- чи доступні такі технології авторам проекту?

Таблиця 4.3. Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Очистка природної та водопровідної води від іонів міді та свинцю іонообмінним методом	1. Сорбція іонів міді та свинцю на катіоніті. 2. Регенерація катіонітів розчином соляної кислоти.	Технології є наявнимим	Доступні для автора ідеї
<p>Обрана технологія реалізації ідеї проекту:</p> <p>Дана технологія має простий шлях використання та забезпечує ефективну очистку водопровідної та природної води від іонів міді та свинцю.</p>				

4.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 4.4. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап проекту

№ п/п	Показники стану ринку	Характеристика
1	2	3
1	Кількість головних гравців, од	1
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	120000,00
3	Динаміка ринку	Зростає
4	Наявність обмежень для входу	Конкуренція

Продовження таблиці 4.4

1	2	3
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Відповідають
6	Середня норма рентабельності в галузі (або ринку), %	78%

Висновок: на даний час на ринку існує велика кількість конкурентоспроможних фірм, але при правильному вході на ринок продажу можна знайти своїх потенційних клієнтів.

Таблиця 4.5 Характеристика потенційних клієнтів стартап проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія	Відмінності у поведінці потенціальних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Очистка води від іонів важких металів (мідь, свинець)	Промислові підприємства та побутові користувачі	Система очистки, яка не лише видаляє іони важких металів, пом'якшує воду та спрощує аналіз води	Якісна та швидка очистка та пом'якшення води

Таблиця 4.6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	2	3	4
1	Малі об'єми виробництва	Недостатня кількість клієнтів	Підвищення об'ємів виробництва за рахунок пошуку нових користувачів, впровадження ефективного маркетингу
2	Недостатнє фінансування проекту	Відсутність інвесторів та достатнього стартового капіталу	Пошук інвесторів та участь у грантах
3	Виникнення товару-замінника	Витіснення конкурентами, за рахунок кращих пропозицій	Підвищення селективності іонообмінного матеріалу

Таблиця 4.7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Економічний ріст	Збільшення кількості промислових підприємств та побутових користувачів.	Збільшення об'ємів виробництва.
2	Залучення іноземних фахівців	Впровадження нових технологій	Розширення кордонів діяльності компанії, збільшення кількості клієнтів.
3	Екологічне виробництво	Використання екологічно чистих товарів	Підвищення екологічної свідомості громадян, збільшення об'ємів виробництва, зменшення податків

Далі були проаналізовані та визначені загальні риси конкуренції на ринку. Дані наведені у таблиці 4.8.

Таблиця 4.8. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентно-спроможною)
1. Вказати тип конкуренції - олігополія	Ніша уже зайнята великими компаніями, новичок у цій сфері повинен відрізнитись, щоб вийти на ринок.	Доступна ціна, хороша якість та наявність різноманітних вигод і привілеїв для клієнтів
2. За рівнем конкурентної боротьби – локальний	Спочатку планується вихід на ринок певної території	Вихід на національний і державний рівень
3. За галузевою ознакою - міжгалузева	Потенційні покупці із галузей промисловості та побутові користувачі	Наявність привілеїв та вигод для користувачів
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Велика кількість конкуруючих фірм зі схожою продукцією	Хороша якість, доступна ціна
5. За характером конкурентних переваг - нецінова і цінова	маніпулювання цінами та надходження на ринок продукції більш високої якості	Покращення очистки за доступною ціною
6. За інтенсивністю - немарочна	Оскільки це стартап, то торгової марки поки немає.	Для початку торгова марка не потрібна

Таблиця 4.9. – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні Конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари - замітники
	Ecosoft Aquanature LWTEngineering	На даний момент багато підприємств мають застарілі, дорогі та неефективні системи очистки води.	Змінні витрати постачальників ; концентрація постачальників	Розмір закупівель; систему інформації; рівень чутливості до цін, прибутки	Доступніші ціни
Висновки	Існує багато способів очистки води, але наш за доступну ціну має високу якість очистки природної та водопровідної води від іонів міді та свинцю, а також пом'якшує воду та спрощує її аналіз	Знайдені потенційні конкуренти, але можливість виходу на ринок є.	Замовлення сировини потрібно робити у великих кількостях	Для клієнтів важлива хороша якість та доступна ціна	При розумному управлінні, можна отримати екологічні та економічні вигоди.

Даний стартап з огляду на конкурентну ситуацію може існувати на ринку. Також проект має свої сильні сторони, що дозволяють йому бути конкурентоспроможним на ринку.

Таблиця 4.10. Фактори конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1	2	3
1	Ефективність	Висока ефективність очистки води
2	Економія коштів	Дана іонообмінна речовина є успішною завдяки низькій собівартості

Продовження таблиці 4.10

1	2	3
3	Індивідуальний підхід	Можна виробити базу постійних клієнтів, пропонувати їм різні вигоди та привілеїї.

Таблиця 4.11 Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін «COPPER STOP»

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у по-рівнянні з «Copper stop»						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1	Наявність сировинних ресурсів	17							+
2	Інноваційний характер виробництва	16					+		
3	Індивідуальний підхід до клієнтів	20							+
4	Інформаційне забезпечення	18							+
5	Ціна товару	16				+			
6	Якість продукції	19						+	

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу (матриці аналізу сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities) (табл. 4.12) на основі виділених ринкових загроз та можливостей, та сильних і слабких сторін (табл. 4.11).

Таблиця 4.12 SWOT – аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: якість, ефективність, гнучкі ціни та простота у використанні.	Слабкі сторони: наявність патентів та торгових знаків.
Можливості: Збільшення об'ємів виробництва, розширення кордонів діяльності компаній, збільшення кількості клієнтів, підвищення екологічної свідомості громадян, збільшення об'ємів виробництва, зменшення податків	Загрози: Конкуренція, недостатність фінансування, недостатня кількість клієнтів.

4.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 4.13. Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
	Хімічні підприємства Нафтохімія Харчова промисловість Побутові користувачі	Є потенційні споживачі	Високий	Висока	Потрібен успішний маркетинг та доступні ціни
Які цільові групи обрано: всі з вище перерахованих.					

Таблиця 4.14. Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкуренто-спроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1	Концентрація на потребах однієї цільової аудиторії	Якісно та ефективно виконувати свою роботу	Висока якість та вигідна ціна	Стратегія спеціалізації

Таблиця 4.15. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки
1	ні	Обидва варіанти	Не буде	Стратегія зайняття конкурентної ніші

Таблиця 4.16. Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап-проекту	Вибір асоціацій, які мають сформувати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1	2	3	4	5

Продовження таблиці 4.16

1	2	3	4	5
	Висока ефективність, простота використання, низька вартість, доступність.	Стратегія спеціалізації	Стратегія зайняття конкурентної ніші	Найдоступніший продукт в сегменті, найкраще співвідношення ціна/якість

4.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 4.17. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
	Потреба в якісній очистці води.	Очистка води від важких металів та пом'якшення води	Висока ефективність, простота використання, доступність.

Таблиця 4.18. – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1	4000-6000 грн	4000-6000 грн	Не можна визначити однозначно	4000-9000 грн

Таблиця 4.19. Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
	Продаж – купівля без посередників	Постачальник має доставити товар в встановлені терміни, в упаковці. Для надійності постачальник має консультувати споживачів	Підприємства в межах України.	Організація власної системи збуту для підприємств

Таблиця 4.20. Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонува ння	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1	Замовники мають чітко визначені потреби	Офіційні	Ефектив- ність, вигідна ціна, простота, якість	Повідомити клієнта про послугу, яку надає компанія	Висвітлення вигоди, при покупці даного товару

Висновки до розділу 4

1. Визначено, що даний проект є конкурентоспроможний і його можна впроваджувати до економічної ніші.

2. Досліджена перспектива знайти потенційні групи клієнтів, які в подальшому можуть стати постійними. В планах вихід на національний ринок та впровадження проекту на українські підприємства.

ВИСНОВКИ

1. Вивчено процеси вилучення іонів міді з води на катіонітах КУ-2-8 та DOWEX MAC-3 в кислій та сольовій формах в динамічних умовах. Визначено вплив іонів жорсткості на сорбційну ємність іонітів по міді.

2. Ефективного вилучення іонів міді з водопровідної води на катіоніті КУ-2-8 при початкових концентраціях міді $1 - 30 \text{ мг/дм}^3$ досягнуто в динамічних умовах при використанні катіоніту в кислій та сольовій формах. Повної десорбції іонів міді 1,9 та 3,6 н розчинами соляної кислоти досягнуто при питомій витраті розчину $5 - 8 \text{ см}^3/\text{см}^3$. В окремих випадках концентрація міді в регенераційному розчині в 100 разів вища в порівнянні з вихідним розчином, що дає можливість застосовувати метод іонного обміну в пробопідготовці при аналізі міді в воді за низьких її концентрацій.

3. Показано, що ступінь вилучення міді в присутності іонів жорсткості на слабокислотному катіоніті DOWEX MAC-3 в динамічних умовах, досить високий і зростає із зниженням концентрації міді у воді.

4. Показано, що в динамічних умовах катіоніт DOWEX MAC-3 забезпечує ефективне вилучення іонів міді з водопровідної води ($J = 4,8 - 5,2 \text{ мг-екв/дм}^3$) в кислій та Na^+ -формі при концентрації іонів міді від 1 до 30 мг/дм^3 . Ступінь вилучення міді зростає із зниженням її концентрації до 1 мг/дм^3 і сягає 99-100 %.

5. Показано, що ступінь десорбції катіонів зростає із підвищенням кислотності розчинів. Розчином 10 %-го NaCl мідь з катіоніту практично не десорбується при ступені десорбції іонів жорсткості менше 28 %.

6. Досліджено, що іони свинцю ефективно вилучаються із розведених розчинів при концентраціях менше 1 мкг/дм^3 . Краще відбувається сорбція іонів свинцю на сильнокислотних катіонітах. При використанні розчинів 2M HCl ступінь їх десорбції із слабокислотного катіоніту зростає із зменшенням маси сорбованого свинцю.

7. Показано, концентрування розчинів свинцю можливе при

використанні слабокислотного катіоніту. Їх доцільно застосовувати в процесах пробопідготовки при визначенні вмісту у воді свинцю при його слідових концентраціях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тепла Г. А. Важкі метали як фактор забруднення навколишнього середовища / Г. А. Тепла //: Астраханський вісник екологічної освіти № 1(23, 2013) – с. 182 – 192
2. Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J., 2006. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. J. Colloid Interface Sci. 301, 479 – 487.
3. Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E, 2007. The contents of Pb, CuZn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. Int. J. Food Agric. Environ. 5, 119 – 121
4. Мороз Н.А. Гидрохимический мониторинг поверхностных вод региона расположения Запорожской АЭС [Текст] / Н.А. Мороз, В.А. Седнев, И.А. Черкашин // Пром. теплотехника. -2005. - Т.27, №2 - С. 78 – 87.
5. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review //Journal of environmental management. – 2011. – Т. 92. – №. 3. – С. 407–418.
6. Захаров М.С., Пнев В.В., Баканов В.И. //Завод. лаб. – 1970. – № 6 – С. 643 – 649.
7. Кокотов Ю. А. К 59 Иониты и ионный обмен. — Л.. Химия, 1980. — 152 с.,ил.— (Вопросы современной химии).
8. Обессоливание воды ионитами / Мамченко А. В., Якимова Т. И., Кривдик В. Г., Новожинок М. С., Еременко А. Г. // Химия и технология воды.—1989.—11, №11.—С. 990–1011.
9. Когановский А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод/ Когановский А. М.— К.: Наукова думка, 1983. – 239 с.
10. Feng, D., Aldrich, C., Tan, H., 2000. Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange. Miner.Eng.13, 623-642.
11. Селицкий Г.А. Очистка стічних вод від іонів важких металів

методом натрій-катіонування / Г.А. Селицький, Ю.А.Галкін//: Металургія та машинобудування № 2 (11, 2008) – с. 5

12. Резник Я. Натрий–катионирование в водоподготовке для паровых котлов // Аква-Терм. – 2003. – № 6. – С. 40-41, 43.

13. Alyuz, B., Veli, S., 2009. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. J. Hazard. Mater. 167, 482-488.

14. Селицький Г.А. Очистка стічних вод від іонів важких металів методом натрій-катіонування / Г.А. Селицький, Ю.А.Галкін//: Металургія та машинобудування № 2 (11, 2008) – с. 6

15. Пат. 5449462 США, МПК6 С 02 F 1/62. Phosphonic acid based exchange resins / Horenitz E. P., Alexandratos S. D., Gatrone R. C., Chiarizia R.; Arch Development Corp., University of Tennessee Research Corp.–№184609; Заявл. 21.01.94; Опубл. 12.09.95.

16. Пат. 5472616 США, МПК6 В 01 J 41/08. Modified anion exchange process / Szmanda Charles R., Carey Richard J.; Shipley Co.–№143489; Заявл. 27.10.93; Опубл. 05.12.95.

17. Поляков В.Е. Исследование динамики сорбции солей жесткости природными цеолитами с целью их использования для умягчения воды на предприятиях пищевой промышленности / М.В. Кардашева, Ю.И. Тарасевич, С.И. Хорунжина // Химия и технология воды. - 1994. - №2.

18. Пат. 6572776 США, МПК7 С 02 F 1/42. Method of static water softening using zeolites of novel morphology / Kuznicki Steven M., Bell Valerie A., Langner Tadeusz W., Curran Jacqueline S Engelhard Corp. – № 09/737063; Заявл. 14.12.2000; Опубл. 03.06.2003; НПК 210/670.

19. Пат. 2072325 Россия, МПК6 С 02 F 1/42, В 01 J 49/00. Способ обессоливания воды / Мамченко А. В., Якимова Т. И., Новоженюк М. С., Пилипенко С. В., Кравець И. В., Жеребилов Е. И.; Ин-т коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского.–№4940643/26; Заявл. 03.06.91; Опубл. 27.01.97.

20. Пат. 1638125, СССР, МКИ5 С 02 F 1/42. Способ умягчения воды / Яковлев А. А., Петик В. С., Нохрина Н. Д.; Урал. фил. Всес. теплотехн. НИИ.—№4623061/26; Заявл. 20.12.88; Оpubл. 30.03.91.

21. Барышникова Т. И. Схема умягчения с отдельной обработкой потоков/ Н. И. Ходоровская, Н. А. Каткова // Перспект. методы обессоливания сточ. вод в системах обор. и замкнут. пром. Водопользования: Тезисы докладов.—Челябинск, 1991.—С.—20—22.

22. Ларин А. Б. Лабораторные и промышленные испытания противоточной технологии умягчения воды/ А. Б. Ларин, М. Ю. Опарин // Материалы Научно-технической конференции «Повышение экономичности, надежности и экологической безопасности ТЭС» (18-19 мая 2005, г. Москва.). — М.: МЭИ. — 2005. — С. 176-184.

23. Hagen K., Mayer V. CO₂ statl chemikalien // Umweltmagazin.—1990.—19, №8.—С. 96—97.

24. Пат. 4970003 США, МПК5 С 02 F 1/42, В 01 D 24/48. Water softening process with preservice rinse / Rar Stanley F., Culligan International Co.—№464383; Заявл. 12.01.90; Оpubл. 13.11.90.

25. Джалилов М. Ф. Малоотходная технологическая схема обессоливания воды / М. Ф. Джалилов, А. М. Кулиев, Э. А. Сафиев, И. Г. Фейзиев // Химия и технол. воды.—1992.—14, №2.—С. 140—147.

26. Регенерация ионообменных смол с применением щелочи / Li Jian-hua, Xu Chong-wu, Yang Wan-sheng, Hu Xue-wen, Zhang Bu-ming // Gongye yonashui yu feishui=Ind. Water and Wastewater. — 2003. —34, № 4. — С. 20-21.

27. Бихлер Е. М. Исследование с помощью ЭВМ процесса Накатионирования на второй ступени/ Е. М. Бихлер, А. А. Мазо // Проблемы контроля загрязнения природ. среды и методы очистки пром. выбросов: Тезисы докладов.—Куйбышев, 1988.—С. 121—125.

28. Меквабишвили Т. В. Ионитное умягчение воды перед ее обессоливанием электродиализными методами / Т. В. Меквабишвили, Н. Л.

Лукьянова, Е. Л. Гефтер // Химия и технология воды.—1996.—18, №3.—С. 258—269.

29. Пат. 1627245, СССР, МКИ5 В 01 J 49/00. Способ регенерации катионитовых и анионитовых фильтров в установках для обессоливания и умягчения воды / Трофименко М. А., Кульминская Л. И., Плужник Т. И., Ребрик В. А.—№4417103/26; Заявл. 03.03.88; Оpubл. 15.02.91.

30. Заявка 268876 Франция, МКИ5 С 02 F 1/42, В 01 J 20/34. Procédé et dispositif de regeneration de resine d'adoucissement d'eau / Gailledrat B., Bazerque A., Chabanue P.; ESSWEIN (SA).—№9203363; Заявл. 20.03.92; Оpubл. 24.09.93.

31. Мамченко А. В. Кислотно-основные свойства полиакриловых катионитов/ А. В. Мамченко, Е. А. Валуйская // Химия и технол. воды. — 2000. — 22, № 1. — С. 10-24.

32. Мамченко А. В. Равновесие обмена H^+ - Na^+ на полиакриловых катионитах/ А. В. Мамченко, Г. В. Климова, Т. О. Могильном // Химия и технол. воды. — 2004. — 26, № 1. — С. 60-77.

33. Митченко Т. Е. Сравнительная оценка эффективности действия катионитов в установках умягчения воды малой и средней производительности / Т. Е. Митченко, П. В. Козлов, Н. В. Макарова, П. В. Стендер, И. С. Ермоленко, В. А. Резаненко // Вода и водоочис. технол. — 2005. — № 1. — С. 33-36.

34. Entezari M. H. Умягчение воды в результате применения ультразвука и ионного обмена. Water softening by combination of ultrasound and ion exchange./ Entezari M. H., Tahmasbi M. Ultrason. Sonochem. 2009. 16, №3, с. 356-360. Англ.

35. Способ умягчения природных вод: А. с. 1401021 СССР, МКИ4 С 02 F 5/14, 1/56. / Э. Г. Амосова, Р. И. Гутникова, А. Х. Берелович и др., Ташк. фил. ВНИИ водоснабж., канализ., гидротехн. сооруж. и инж. гидрогеол. ПО Электрохимпром. - №4110783/29-26; Заявлено 22.08.86; Оpubл. 07.06.88, Бюл. №4.

36. Суслина Т.Г. Применение серной кислоты для регенерации катионита КУ-2, отработавшего по иону кальция при очистке лимонного раствора/ Т.Г. Суслина, В.Г. Шмарова, В.Б. Войтович // Теория и практика сорбционных процессов, Изд-во ВГУ. – 1971. – в.6. – с.126 – 131.

37. Комарова И. В. Комплексная очистка промышленных сточных вод с повышенным содержанием сульфата кальция. Сообщ. 4. Комплексная очистка сточной воды Норильского комбината на модельной установке / И. В. Комарова, Н. К. Галкина, К. И. Шептовецкая, А. А. Воронов, Э. М. Кац, И. Б. Серова, Р. Х. Хамизов // Сорбц. и хроматогр. процессы. –2007. –7, № 2. – С. 214-223.

38. Ивакина Е.И. Переработка регенерата анионита ЭДЭ-10П в кислоту и щелочь на опытной полупромышленной электролизной установке / Е.И. Ивакина, Н.Н. Зубец, З.Д. Лаврова и др. // Теория и практика сорбционных процессов, Изд-во ВГУ. – 1976. – в.11. – с.92 – 95.

39. Амосова Э. Г. Разработка и внедрение усовершенствованного метода реагентного умягчения воды/ Э. Г. Амосова, Р. И. Гутникова, А. Х. Берелович // Тез. докл. Всес. Науч.-техн. совещ. «Очистка природных и сточных вод» – М.: Химия, 1989. – С. 21.

40. Гутникова Р. И. Глубокое умягчение природных вод при пониженных температурах/ Р. И. Гутникова, А. Х. Берелович, О. И. Кузнецова // Глубокая очистка воды. – М.: Высшая школа, 1989. – С. 57-61.

41. Pehlivan E., Altun T. Ion-exchange of Pb ²⁺, Cu ²⁺, Zn ²⁺, Cd ²⁺, and Ni ²⁺ ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80 //Journal of Hazardous Materials. – 2007. – Т. 140. – №. 1. – С. 299-307.

42. Сомин, В. А., and В. М. Осокин. "Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды." Ползуновский вестник. 1 (2013): 280.

43. Ahmad A. et al. Removal of Cu (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood //Desalination. – 2009. – Т. 247. – №. 1-3. – С. 636-646.

44. Есмаил, Гамил Касим, and А. Ш. Рамазанов. "Сорбция ионов цинка и меди из водного раствора природной глиной."
45. Ahmad M. et al. Eggshell and coral wastes as low cost sorbents for the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – Т. 18. – №. 1. – С. 198-204.
46. Aydın H., Bulut Y., Yerlikaya Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents //Journal of Environmental Management. – 2008. – Т. 87. – №. 1. – С. 37-45.
47. Amarasinghe B., Williams R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater //Chemical Engineering Journal. – 2007. – Т. 132. – №. 1. – С. 299-309.
48. Kwon J. S. et al. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption //Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Т. 174. – №. 1. – С. 307-313.
49. Murugesan A. et al. Removal of Pb (II), Cu (II) and Cd (II) ions from aqueous solution using polyazomethineamides: Equilibrium and kinetic approach //Desalination. – 2011. – Т. 271. – №. 1. – С. 199-208.
50. Кондрашова, А. В. "Изучение адсорбции тяжёлых металлов на модифицированном дисперсном кремнезёме." ББК 60 П27 Перспективы развития науки и образования: Сборник научных (2014): 27.
51. Голдовская-Перистая, Л. Ф., et al. "Кинетика и эффективность сорбции ионов меди из водных растворов сорбентами различной химической природы." Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки 35.11 (232) (2016).
52. Ahluwalia S. S., Goyal D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater //Bioresource technology. – 2007. – Т. 98. – №. 12. – С. 2243-2257.
53. Г.Н.Пшинко, Л.Н.Пузырная, Б.П.Яцик, А.А.Косоруков, В.Я.Демченко Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов

zn/al-слоистым двойным гидроксидом, интеркалированным $[\text{fe}(\text{cn})_6]^{4-}$ – ионами

54. В.В. Гончарук, Л.Н. Пузырная, Г.Н. Пшинко, А.А. Боголепов, В.Я. Демченко Сравнительное исследование извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов монтмориллонитом, модифицированным полиэтиленгликолем

55. Т.П. Белова, Т.И. Ратчина, Ю.С. Гавриленко. Адсорбция меди, никеля и кобальта натуральным цеолитом из водных растворов

56. Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.

57. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента.

58. Ширина А.С., Милинчук В.К. Снижение жесткости питьевых вод природными сорбентами. Андрышев А.К., Струнникова Н.А., Карибаева М.К. Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-14-2008): 14 Международная научно-практическая конференция, Омск, 6-8 окт., 2008: Доклады Томск: САН ВШ; Томск: В-Спектр. 2008, с. 23-26. Рус.; рез. англ.

59. Симонова, В. В., et al. "Адсорбция свинца на буром угле, активированном гидроксидом калия." *Химия твердого топлива* 2 (2010): 47-49.

60. Веприкова, Е. В., С. А. Кузнецова, and Н. В. Чесноков. "Очистка воды от меди, цинка и свинца сорбентами из луба коры березы." (2015).

61. Сиракян М.А., Г.Ц. Вардерсян, и С.Ю. Котикян. "Сорбция ионов свинца и кадмия из водных растворов композиционными сорбентами."

62. Е.Е. Ергожин, Б.А. Мухитдинова, Х.К. Хакимболатова, А.И. Никитина, Н.Т. Даулеткулова

63. Рамазанов, А. Ш., и Г. К. Есмаил. "Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной." *Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки* 1 (2014): 179-183.

64. Алоسمанов, Р. М. "Исследование процесса сорбции ионов свинца фосфорсодержащим полимерным сорбентом." *Современные наукоемкие технологии* 5 (2010)

65. Байгозин, Денис Владиславович, et al. "Конкурентная сорбция катионов меди (II) и свинца (II) на синтетических волокнистых и гранулированных ионообменных материалах." *Сорбционные и хроматографические процессы* 14.3 (2014): 502-510.

66. Конюхов, Ю. В. "Применение нанопорошков железа для очистки сточных вод от ионов свинца, меди и цинка." *Сталь* 2 (2018): 62-68.

67. Ермоленко, Анна Валерьевна, Алексей Анатольевич Шевелев, and Игорь Николаевич Бурмистров. "Очистка воды от ионов свинца с помощью полититанатов калия." *Современные инновации* 6 (2017): 38-40.

68. Есмаил, Гамил Касим, и А. Ш. Рамазанов. "Сорбция ионов цинка и меди из водного раствора природной глиной."

69. Третинник В.Ю. Природные дисперсные минералы и перспективы их использования в технологии водоочистки // *Химия и технология воды*. - 1998. - Т. 20. №2. - С. 34-42.

70. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // *Рос.хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. -2006.т. L, № 5, - С. 5563.

71. Рамазанов А.Ш., Атаев М.Б., Каспарова М.А. и др. Адсорбция ионов стронция из водных растворов природным алюмосиликатом // *Вестник Дагестанского Научного Центра*. -2011. № 43. - С. 33-37.

72. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В. и др. Сорбционные свойства природных глинистых материалов Республики Дагестан // *Вестник Дагестанского государственного Университета*. - 2013. Вып. 1. – С. 212-217.

73. Есмаил Г.К., Рамазанов А.Ш. Сорбция ионов кадмия и свинца из водного раствора прокаленной глиной // Вестник Дагестанского государственного Университета. -2013. Вып. 6. - С. 200-203.

74. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной // Вестник Дагестанского государственного Университета. -2014. Вып. 1. - С. 179-183.

75. Харлямов, Д. А., et al. "Сорбционное концентрирование ионов меди и свинца магнитным сорбентом." *Вестник Казанского технологического университета* 18.13 (2015).

76. Смирнов, А. К., Т. В. Смотрина, and Х. М. Ярошевская. "Сорбция свинца (II) лишайниковыми полисахаридами." *Вестник Казанского технологического университета* 19.14 (2016).

77. Н.Р. Мейчик, Е.Г. Любимова, И.П. Ермаков, Физиология растений, 57, 2, 273 (2010)

78. М.И. Соловьёва, З.А. Кудинова, С.С. Кузьмина, Наука и образование, 3, 118-122 (2007)

79. А.К. Смирнов и др. Вестник Казанского технологического университета, 17, 14, 83-87 (2014)

80. А.К. Смирнов, Т.В. Смотрина, О.Ю. Емелина, Вестник Казанского технологического университета, 18, 4, 4549 (2015)

81. В.С. Кошкина и др. Медицинские новости, 1 (220), 2025 (2013)

82. ГН 2.1.5.1315-03. Гигиенические нормативы "Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования"

83. Пат. РФ 2317076 (2006)

84. ПНД Ф 14.1:2.193-03. (фр.1.31.2007.03804) Методика выполнения измерений массовой концентрации тетра-этилсвинца в пробах природных (в том числе морских) и сточных вод фотометрическим методом с сульфарса-зеном.

85. А.П. Подтероб, ВестникБГУ, 2, 3, 76-81 (2008).
86. Т.И. Никифорова. Дисс. докт. хим. наук, ФГБОУ ВПО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Иваново, 2014. 365 с.
87. Л.Ф. Горовой, В.Н. Косяков. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение. Наука, Москва, 2001, С. 217-246.
88. Торосян, В. Ф., Е. С. Торосян, and Т. Б. Бельских. "Очистка сточных вод от соединений свинца дозированным добавлением растворов с соединениями шестивалентного хрома." *Технологии техносферной безопасности* 4 (2014): 30-30.
89. Байгозин, Денис Владиславович, et al. "Извлечение ионов $\text{Cu}^{(II)}$ и $\text{Pb}^{(II)}$ ионитами различной природы из жесткой и умягченной воды." *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация* 2 (2013): 15-18.
90. Байгозин Д.В. Изучение сорбции тяжелых металлов в присутствии конкурирующих ионов на трех ионообменных смолах и волокнистом ионообменном материале в модельных условиях / Байгозин Д.В., Ситникова Ю.А., Митилинеос А.Г. // Вода: химия и экология. — 2011. — № 11. — С. 64 - 70.
91. Inglezakis V. J. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals / V.J. Inglezakis [et al.] // Sep. Purif. Technol. — 2005. — Vol. 46 — P. 202-215
92. Купчик, Л. А., et al. "Использование мерсеризованной рисовой шелухи в качестве сорбентов ионов $\text{Cd}^{(II)}$, $\text{Pb}^{(II)}$ и $\text{Sr}^{(II)}$ из растворов." *Вестник Витебского государственного технологического университета* 2 (33) (2017).
93. З. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир. 1987. 286с.
94. Y. Sang, Q. Gu, T. Sun, F. Li, C. Liang. Filtration by a novel nanofiber

membrane and alumina adsorption to remove copper(II) from groundwater. J. Hazard. Mater. 2008. Vol.153. P.860-866.

95. Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования: учебное пособие. Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова. 2010. С.9-13.

96. Сергеев, С. А., et al. "Исследование возможности использования растворов наночастиц магнетита при очистке воды от частиц CdS и Pb (NO₃)₂."

97. Сорбция ионов Pb²⁺ редокс-полимерами на основе анионита ЭДЭ-10П и различных хинонов

98. Munagapati V. S. et al. Biosorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by *Acacia leucoccephala* bark powder: kinetics, equilibrium and thermodynamics //Chemical Engineering Journal. – 2010. – Т. 157. – №. 2. – С. 357-365.

99. Lasheen M. R., Ammar N. S., Ibrahim H. S. Adsorption/desorption of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies //Solid State Sciences. – 2012. – Т. 14. – №. 2. – С. 202-210.

100. Жданова, Анна Вячеславовна, et al. "Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов гуминовыми кислотами." Вода: химия и экология 2 (2012): 76-82.

101. Gonzalez-Munoz, M.J., Rdriguez, M.A., Luquea, S., Alvareza, J.R., 2006. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. Desalination 200, 742-744.

102. Gonzalez-Munoz, M.J., Rdriguez, M.A., Luquea, S., Alvareza, J.R., 2006. Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. Desalination 200, 742-744.

103. Клименко Т.В. Очищення стічних вод від іонів важких металів /Т.В. Клименко//: Сучасні наукові дослідження та інновації № 11; 2013

104. Державні санітарні норми і правила ДСанПіН 2.2.4 - 171 - 10 (ДСанПіН 2.2.4 - 400 - 10) Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною.

105. Воловник Г.И., Коробко М.И. Электрохимическая очистка воды. — Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2002
106. Ильин В. И. Умягчение природных вод электрохимическим способом // Энергосбережение и водоподгот. – 2001. – № 1. – С. 66-68.
107. Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна – К.: Либідь, 1996. – 201 с.
108. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
109. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Наука, 1964. – 202 с.
110. Суровцев І.В. Визначення важких металів у водних екосистемах методом інверсійної хронопотенціометрії [Текст] / І.В. Суровцев, В.М. Галімова, В.В. Манк, В.А. Копілевич //: Хімія та технологія води № 6 (т.31, 2009) – С. 677 – 687.
111. Мешкова-Клименко Н.А. Інтенсифікація технологічних процесів комплексного очищення стічних вод промислово-урбаністичних центрів / Мешкова-Клименко Н.А., Енсян С.М., Гомеля М.Д., Нездоймінов В.І., Чернишев В.М., Кашковський В.І., Кавінська А.О, Смолін С.К., Євдокименко В.О. – К.: ТОВ «ТО Ексклюзив», 2013 – С. 236
112. Грейвер М.Б. Очистка сульфатного кобальтового электролита от меди и никеля методом ионного обмена / Грейвер М.Б., Кожухов С.Б., Юрьев А.И., Большаков Л.А. // Тезисы докладов 13 Российской конференции по экстракции «Экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии неорганических и органических веществ». – М. – 2004. – С. 231 – 232.
113. Макаренко І.М. Оцінка впливу іонів твердості на ефективність очищення води від іонів міді / І.М. Макаренко, Ю.В. Носачова, О.І. Іваненко // Вісник НТУУ «КНУ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2014. № 1 (12). – С. 54 – 59.
114. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия . М. «Химия». – 1977. - 560 с.

115. Гомеля М.Д. Концентрування катіонів важких металів на прикладі іонів міді при застосуванні катіоніту КУ-2-8 / М. Д. Гомеля, В. П. Іванова, В. С. Камаєв, Ю. А. Марущак // Щоквартальний науково-практичний журнал «Інтегровані технології та енергозбереження». – 2017 р. - № 4. – С. 70 – 75.

116. Гомеля М.Д. Визначення сорбційної здатності іоніту при вилученні іонів міді з води / М. Д. Гомеля, В.П. Іванова, В.С. Камаєв, Ю.А. Марущак // Науково-технічний збірник «Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки». - 2017 р. - № 28. - С. 84 - 91.

117. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.

ДОДАТОК А
ОПУБЛІКОВАНІ НАУКОВІ ПРАЦІ

